



Universitat de les  
Illes Balears

Departament de Física

# CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES BASE Ni-Ti PRODUCIDAS POR SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA (MELT-SPINNING)

**Rubén Santamarta Martínez**

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias  
(especialidad Física) por la Universitat de les Illes Balears.

Palma, Noviembre de 2001



## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento y gratitud a todos aquellos que de algún modo han contribuido a la realización de este trabajo, y en especial:

A mis directores de tesis, Prof. **E. Cesari** y Dr. **J. Pons**, por su interés, dedicación y apoyo durante la realización de la misma, así como su contribución a mi formación profesional e investigadora.

También al resto del grupo de Física de Materials (**Dra. C. Picornell**, **A. Amengual** y, muy especialmente, **Dra. C. Seguí**) por la colaboración, amistad y consejos que me han ofrecido en todo momento.

A todos los miembros del **Departament de Física** por su grata acogida y las facilidades prestadas para el desarrollo de este trabajo.

A los integrantes del **Serveis Científicotècnics** de la Universitat de les Illes Balears, quienes siempre han mostrado una excelente disposición. Mención aparte merecen el Dr. **F. Hierro** por su colaboración en las observaciones SEM, microanálisis EDS, revelado de negativos de microscopía TEM y análisis de la composición de los materiales empleados, así como el Dr. **J. Cifre** por su asistencia en el uso de los difractómetros de rayos X, y **M. Gil**.

A la **Universitat de les Illes Balears** (UIB) por la financiación recibida a través de una beca homologable FPU. Igualmente quiero agradecer a la **Comisión Europea DG12** (proyecto ERB IC15-CT96-0704) y a la **DGSIC** (proyectos PB98-0127, HF99-0056 y MAT2000-0862-C03-02) por el apoyo económico que ha permitido realizar gran parte de las investigaciones aquí recogidas.

A todos los miembros del **Instituto de Física y Química de Metales** de la **Universidad de Silesia** por su gran acogida y trato dispensado durante mi estancia en sus laboratorios, y de forma especial al Prof. **H. Morawiec** por haberme brindado esa oportunidad, a la Dra. **D. Stróz** por sus consejos y las valiosas enseñanzas en microscopía de transmisión y alta resolución, y al Dr. **J. Lelatko** y Dr. **T. Goryczka** por su amistad, compañerismo y ayuda en los laboratorios.

A todos los visitantes que han realizado estancias y colaboraciones en nuestro grupo, especialmente a aquellos que me han brindado un trato más íntimo: Dr. **T. Goryczka** (de nuevo), Dr. **V.A. Chernenko**, Dr. **T. Czeppe**, Dr. **J. Morgiel**, Mr. **A.Y. Pasko**, Dr. **V.A. L'Vov**, Dr. **A.A. Likhachev**, Dra. **M.L. Castro** y Dr. **S.B. Koustov**.

A mis amigos, que han mantenido un clima de buen humor y mostrado grandes dosis de paciencia, y muy especialmente a **Marta**, cuyos ánimos, fe y cariño han sido esenciales en los últimos tramos de este trabajo.

Finalmente, quiero dedicar este trabajo a **mi padre** y a **mi madre**, a quienes debo todo lo que soy, y a **mi hermano**, que me ha evitado muchos momentos de soledad.



## PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

Para situar el trabajo de investigación presentado en esta memoria, es conveniente comentar brevemente cuáles son actualmente las principales líneas de interés en el desarrollo de las aleaciones con memoria de forma.

En primer lugar hay que tener en cuenta la situación consolidada de las aleaciones Ni-Ti cercanas a la equiatómica producidas convencionalmente (por lo menos a nivel de la obtención inicial del material). En este campo el desarrollo se ha centrado principalmente en la obtención de alambres y tubos con diámetros submilimétricos -que implican un procesado menos convencional-, en la mayoría de casos para aplicaciones médicas.

Las limitadas temperaturas de transformación que presentan las aleaciones NiTi citadas, han promovido el interés en la obtención y desarrollo de aleaciones con temperaturas de transformación más elevadas. Principalmente las aleaciones base Cu y las derivadas del sistema Ni-Ti con diversas adiciones han sido y siguen siendo las más estudiadas.

Por otra parte, los métodos de producción y procesado, tales como la pulvimetalurgia y diferentes técnicas de solidificación rápida, se vienen aplicando a las aleaciones con memoria de forma más recientemente. Como en otros materiales, este hecho viene motivado por la posibilidad de obtener productos acabados o quasi-acabados.

Una tercera línea, que está teniendo un gran interés recientemente, consiste en las aleaciones tipo Ni-Mn-Ga, Fe-Pd y Fe-Pt, llamadas "*magnetic shape memory alloys*".

En esta memoria se han combinado los aspectos de temperaturas de transformación elevadas con la producción por solidificación rápida mediante "*melt-spinning*". El inicio de esta línea se sitúa en el año 1997, como consecuencia de la financiación obtenida mediante un proyecto europeo. Hay que decir que no todas las aleaciones estudiadas, en forma de cintas obtenidas por solidificación rápida, pueden incluirse en la categoría "alta temperatura", dado que se tenía interés también en la comparación con aleaciones bien conocidas (caso del NiTi), y en estudiar el efecto de distintas adiciones: Cu, por su efecto sobre la histéresis de la transformación y la posibilidad de obtener cintas amorfas; Hf y Zr para el incremento de las temperaturas de transformación.

Los resultados presentados en esta memoria y los de otros grupos trabajando en estas aleaciones demuestran que todavía se está lejos de obtener la aleación "ideal". En todo caso, el trabajo realizado ha permitido conocer mejor los procesos de envejecimiento/estabilidad y los cambios microestructurales asociados, así como las propiedades de memoria de las aleaciones estudiadas. Además, la investigación realizada puede tener una influencia positiva en el estudio de aleaciones Ni-Mn-Ga, producidas convencionalmente y por "*melt-spinning*", en las que el grupo está trabajando.



# ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN.....	1
1. La transformación martensítica.....	1
2. Comportamientos singulares de los materiales que presentan transformaciones martensíticas termoelásticas.....	7
2.1. Efecto memoria de forma simple .....	7
2.2. Superelasticidad .....	8
2.3. Doble efecto memoria de forma.....	9
2.3.1. Procesos de educación sin difusión atómica .....	10
2.3.2. Procesos de educación con difusión atómica .....	11
2.4. <i>All round shape memory effect</i> (ARSME) .....	11
2.5. Efecto goma .....	13
2.6. Pseudoelasticidad .....	13
3. Diagrama de fases del sistema Ni-Ti. Fases matriz y martensíticas (B2, R, B19', B19) .....	13
3.1. La austenita B2.....	17
3.2. La fase R .....	18
3.3. La fase B19' .....	19
3.4. La fase B19 .....	20
4. Termodinámica y cinética de la transformación .....	21
5. Estabilización de la martensita .....	25
6. Parámetros que influyen en la transformación martensítica .....	28
7. Solidificación rápida por el método de <i>melt-spinning</i> .....	34
7.1. Introducción .....	34
7.2. <i>Planar flow casting</i> ( <i>melt-spinning</i> ). Proceso de solidificación .....	35
7.3. Parámetros en el proceso de fabricación y calidad de la cinta.....	36
7.4. Algunas características de las cintas fabricadas mediante <i>melt-spinning</i> .....	38
Referencias.....	38
2.- SISTEMAS EXPERIMENTALES UTILIZADOS .....	49
1. Calorimetría Diferencial de Barrido .....	49
1.1. Introducción .....	49
1.2. DSC de compensación de potencia. DSC-7 de Perkin-Elmer.....	49
1.3. Calibración .....	51
1.4. La transformación martensítica en el DSC .....	52
1.5. Preparación de las muestras .....	54
2. Análisis termomecánico .....	55
2.1. Ciclado termomecánico.....	55
2.2. DMA .....	58
2.2.1. Instrumentos para el DMA .....	60
2.2.2. Perkin Elmer DMA 7 .....	60

2.2.2.1. Modo de extensión .....	63
2.3. La transformación martensítica estudiada mediante DMA.....	64
<b>3. La máquina de ensayos mecánicos.....</b>	<b>64</b>
<b>4. Difracción de rayos X.....</b>	<b>67</b>
4.1. Difractómetro a temperatura ambiente.....	68
4.2. Difractómetro a alta temperatura .....	70
<b>5. Microscopía electrónica de transmisión .....</b>	<b>71</b>
5.1. Microscopio electrónico de transmisión Hitachi H600.....	71
5.2. Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2011 .....	76
5.3. Calibración de las rotaciones en el JEOL JEM-2011.....	78
5.4. Cálculo de la constante del microscopio .....	80
<b>6. Preparación de las muestras para microscopía electrónica de transmisión .....</b>	<b>82</b>
6.1. Adelgazamiento previo y corte de la muestra .....	82
6.2. El adelgazamiento final.....	83
6.2.1. El pulido electrolítico.....	84
6.2.2. El adelgazamiento iónico .....	85
<b>7. Otro material experimental.....</b>	<b>86</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>88</b>

### 3.- EFECTOS DEL ENVEJECIMIENTO EN CINTAS DE BASE NI-TI .....

91

<b>1. Introducción.....</b>	<b>91</b>
<b>2. Procedimiento experimental.....</b>	<b>92</b>
<b>3. Resultados y discusión.....</b>	<b>94</b>
3.1. Ni <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub> .....	94
3.1.1. Caracterización de las fases .....	94
3.1.2. Medidas calorimétricas de la evolución en función del tiempo de envejecimiento .....	104
3.1.3. Evolución de la transformación con el ciclado térmico .....	110
3.1.4. Estudio microestructural de las fases con el envejecimiento .....	112
3.1.5. Doble pico de la transformación R → M .....	120
3.1.6. Evolución de la transformación con el envejecimiento estudiada con DMA .....	123
3.2. Ni <sub>45</sub> Ti <sub>50</sub> Cu <sub>5</sub> .....	128
3.2.1. Caracterización de las fases .....	128
3.2.2. Medidas calorimétricas de la evolución en función del tiempo de envejecimiento .....	129
3.2.3. Estudio microestructural de las fases con el envejecimiento .....	133
3.2.4. Evolución de la transformación con el envejecimiento estudiada con DMA .....	139
3.3. Ni <sub>25</sub> Ti <sub>50</sub> Cu <sub>25</sub> .....	142
3.3.1. Caracterización de las fases .....	142
3.3.2. Medidas calorimétricas de la evolución en función del tiempo de envejecimiento .....	145
3.3.3. Estudio microestructural de las fases con el envejecimiento .....	148



3.4. $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ .....	154
3.4.1. Caracterización de las fases .....	154
3.4.2. Medidas calorimétricas de la evolución en función del tiempo de envejecimiento .....	156
3.4.3. Estudio microestructural de las fases con el envejecimiento .....	159
3.4.4. Evolución de la transformación con el envejecimiento estudiada con DMA .....	162
3.4.5. Evolución calorimétrica en función del tiempo de envejecimiento a 300 °C .....	164
3.5. Aspectos generales .....	166
<b>4. Conclusiones .....</b>	<b>168</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>170</b>

#### 4- ESTABILIZACIÓN TÉRMICA DE LA MARTENSITA EN NI-TI-HF Y NI-TI-ZR..... 175

<b>1. Introducción.....</b>	<b>175</b>
<b>2. Procedimiento experimental.....</b>	<b>176</b>
<b>3. Resultados y discusión.....</b>	<b>178</b>
3.1. $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ fabricado mediante <i>melt-spinning</i> .....	178
3.1.1. Estudio preliminar. Obtención de temperaturas estables al ciclado.....	178
3.1.2. Estabilización de la martensita.....	185
3.1.3. Cálculo de la energía de activación.....	193
3.1.4. Observaciones en el TEM .....	195
3.2. Ni-Ti-Hf elaborado de forma convencional .....	199
3.2.1. Estabilización de la martensita.....	199
3.2.2. Cálculo de la energía de activación.....	203
3.3. Ni-Ti-Zr elaborado de forma convencional .....	205
3.3.1. Estabilización térmica de la martensita.....	205
3.3.2. Envejecimiento en mezclas de martensita-austenita .....	208
<b>4. Conclusiones .....</b>	<b>213</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>215</b>

#### 5- ESTUDIO DEL EFECTO MEMORIA EN LAS CINTAS DE BASE NI-TI..... 219

<b>1. Introducción.....</b>	<b>219</b>
<b>2. Procedimiento experimental.....</b>	<b>220</b>
<b>3. Resultados y discusión.....</b>	<b>221</b>
3.1. $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ .....	224
3.2. $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ .....	237
3.3. $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ .....	245
3.3.1. Ciclado termomecánico.....	245
3.3.2. Superelasticidad y otras propiedades mecánicas.....	252

3.4. $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ .....	254
3.5. Microscopía de transmisión .....	257
<b>4. Conclusiones .....</b>	<b>261</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>263</b>

## 6- CRISTALIZACIÓN DE CINTAS AMORFAS DE NI-TI-HF ..... 267

<b>1. Introducción.....</b>	<b>267</b>
<b>2. Procedimiento experimental.....</b>	<b>268</b>
<b>3. Resultados y discusión.....</b>	<b>270</b>
3.1. Ni-Ti-Hf-(Re) .....	270
3.1.1. Calorimetría .....	270
3.1.2. Difracción de rayos X.....	283
3.1.3. Microscopía de transmisión.....	293
<b>4. Conclusiones .....</b>	<b>304</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>306</b>

## CONCLUSIONES FINALES..... 307

# 1.- INTRODUCCIÓN

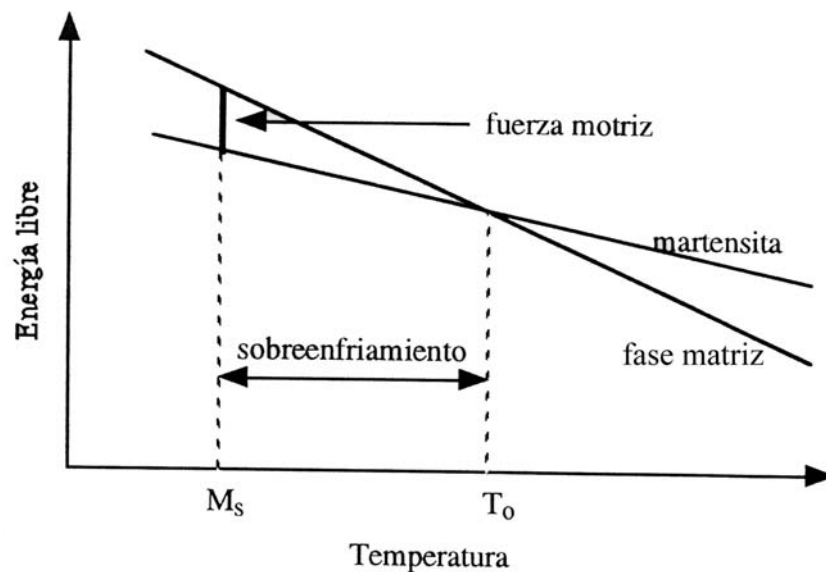
## 1 La transformación martensítica

Originariamente el término martensita describía un duro microconstituyente encontrado en los aceros tras un proceso de templado, de forma que una fase cúbica centrada en las caras (fcc) denominada **austenita**, pasaba a una fase tetragonal centrada, llamada **martensita**, mediante una transformación de estado sólido llamada **transformación martensítica**. Posteriormente se generalizó el término para incluir a otras transformaciones de fase que poseen ciertas características típicas de la transformación de los aceros pero que tienen lugar en otro tipo de materiales, como aleaciones no férreas, metales puros, cerámicos, minerales, compuestos inorgánicos, etc [Way83, Cal97].

Así, actualmente, se dice que una transformación en estado sólido es martensítica si es displaciva (sin difusión atómica), de primer orden y está acompañada por una deformación homogénea de la red que conduce a un cambio de estructura cristalina, provocada principalmente por una cizalladura cuya energía de deformación domina la cinética y morfología de la transformación [Coh79].

La peculiaridad de ser una transformación no difusiva implica que, mediante pequeños desplazamientos coordinados de los átomos (en distancias inferiores a las interatómicas), se llega a la constitución de la nueva fase [Nis78]. Al no necesitar la difusión de átomos a larga distancia, no sólo se puede observar a temperaturas altas, sino que también puede tener lugar, de manera casi instantánea, a temperaturas como 100 K donde los movimientos difusivos de los átomos son insignificantes [Way83]. Otra consecuencia del carácter displacivo es que dos átomos inicialmente vecinos siguen siéndolo después de que la transformación haya ocurrido. De esta manera la nueva fase mantiene la misma composición y orden atómico de la fase inicial [Ahl86]. La transformación se produce mediante un proceso de nucleación heterogénea, ya que ésta tiene lugar preferencialmente en bordes de grano y/o defectos, y un posterior

crecimiento de la fase previamente nucleada. Las interfases están constituidas por un plano macroscópicamente invariante denominado **plano de hábito**, lo que significa que dos vectores cualesquiera sobre él mantienen sus módulos y orientación relativa constantes durante el avance de la transformación [Chr94]. La fase de alta temperatura, o fase matriz, tiene una simetría mayor (generalmente cúbica) que la fase de baja temperatura, lo que provoca que varias orientaciones (variantes) de ésta última sean compatibles con una sola de la fase matriz. Además del cambio en la simetría del cristal, la transformación lleva asociados una deformación del material (cizalladura sobre el plano de hábito) y un cambio de volumen. Esto produce un almacenamiento de energía elástica en el entorno de la zona transformada, que finalmente será la que controle la transformación, requiriéndose un sobreenfriamiento por debajo de la temperatura de equilibrio  $T_0$  para producir y completar la transformación (figura 1).



**Figura 1.** Gráfico explicativo de la presencia de un sobreenfriamiento respecto la temperatura de equilibrio en la transformación martensítica.

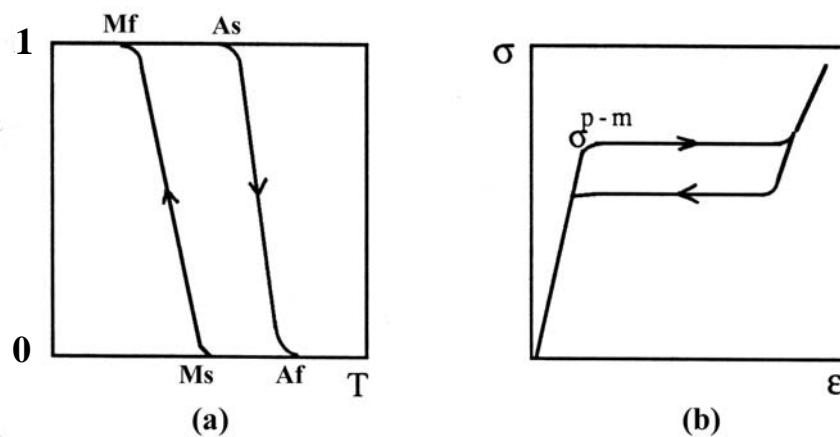
Como transiciones de primer orden llevan asociadas un cambio de entalpía, aunque no se desarrollan a una temperatura fija de equilibrio, como las transiciones de primer orden más comunes (fusión, vaporización, ...). Las transformaciones martensíticas tienen lugar en un intervalo finito de temperaturas durante el cual existe una coexistencia de las dos fases: austenita, o fase matriz, y martensita. La transformación directa, se induce al enfriar y la temperatura a la cual comienza el proceso se le conoce

habitualmente como  $M_s$  (*martensite start*), mientras que  $M_f$  (*martensite finish*) es la temperatura a la cual finaliza. Si el material está totalmente en martensita ( $T < M_f$ ), al calentarlo se produce la transformación inversa o retransformación, denominándose de manera análoga  $A_s$  (*austenite start*) a la temperatura a la cual empieza la formación de la austenita y  $A_f$  (*austenite finish*) a la que termina el proceso. Siempre se cumple que  $A_s > M_f$  y  $A_f > M_s$ , lo que dicho de otra manera significa que existe histéresis térmica (figura 2.a). Asimismo,  $M_s$  ( $A_s$ ) y  $M_f$  ( $A_f$ ) pueden ser bastante diferentes cuando la martensita no es monovariante (es decir, cuando no se tiene una sola orientación cristalográfica de martensita), ya que en caso de que se produzcan múltiples variantes éstas interfieren unas con otras, de manera que la energía almacenada al crearse las primeras dificulta la creación de las siguientes [Ort88]. Las temperaturas de transformación, entre otros factores, dependen de la composición de la aleación, lo que hace necesario la producción de aleaciones con elevada precisión en la composición, si se quiere obtener una transformación controlada en temperatura. Esta dependencia se ha expresado en el sistema Cu-Zn-Al mediante ecuaciones obtenidas por ajustes de datos experimentales [Ahl74, Gui901, Gui902]:

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = -425.85 - 204.12(\% \text{ wt Al}) - 66.66(\% \text{ wt Zn}) + 2131.49(e/a) \quad [\text{Gui901}] \quad (1)$$

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 11.76 - 240.12(\% \text{ w Al}) - 65.93(\% \text{ wt Zn}) + 1800.93(e/a) \quad [\text{Gui901}] \quad (2)$$

donde la ecuación (1) determina las temperaturas de transformación de manera empírica para monocristales Cu-Zn-Al y la ecuación (2) para un policristal de la misma familia.

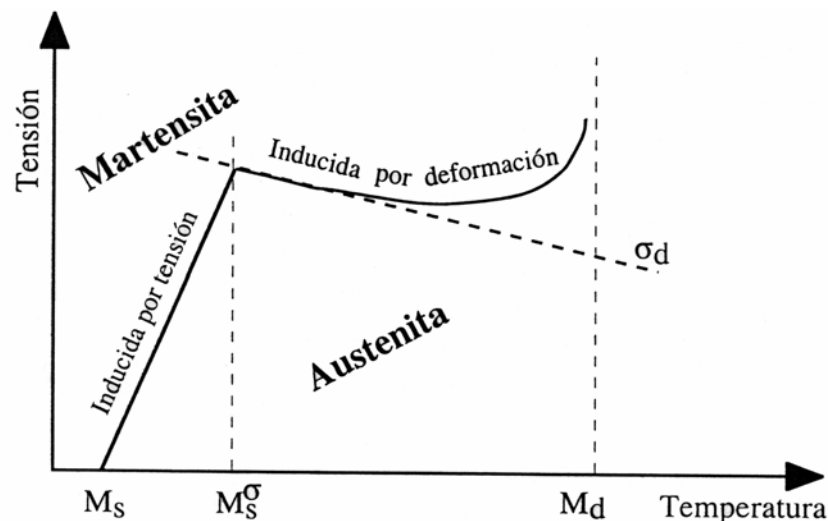


**Figura 2.** Gráfico mostrando la fracción de material transformado en función de la temperatura (a) y la transformación inducida por esfuerzo (b). En ambos gráficos puede apreciarse con claridad la histéresis del proceso.

Ya se ha hablado de la inducción de la martensita mediante temperatura, aunque también es posible hacerlo mediante la aplicación de un esfuerzo externo sobre el material aunque a una temperatura mayor que  $A_f$ . A la propiedad por la cual la deformación conseguida es reversible al relajar el esfuerzo, a través de la transformación inversa, se le denomina habitualmente **superelasticidad**, efecto que se verá en más detalle en la siguiente sección. Así como se construyen expresiones que estiman  $M_s$  en función de la composición, también se pueden obtener relaciones de  $\sigma^{p \rightarrow m}$  o esfuerzo crítico (esfuerzo al cual comienza la transformación inducida de esta forma) en función de la composición, a una temperatura dada (figura 2.b). El ejemplo que se muestra a continuación describe la dependencia con el esfuerzo de monocristales de Cu-Zn-Al a 30 °C:

$$\sigma^{p \rightarrow m} \text{ (MPa)} = 35.56 [\text{wt\% Al} + 1.16 (\text{wt\% Zn}) - 24.27] \quad [\text{Gui902}] \quad (3)$$

Asimismo, también existe la nucleación por efecto de una deformación plástica, en la que ésta produce nuevos sitios de nucleación, lo que sucederá al alcanzar el esfuerzo crítico correspondiente [Per98]. En la figura 3 se muestra un resumen de las posibilidades para inducir la martensita en el caso de un esfuerzo de tensión. Cuando no se aplica ningún esfuerzo externo y la martensita se induce exclusivamente por



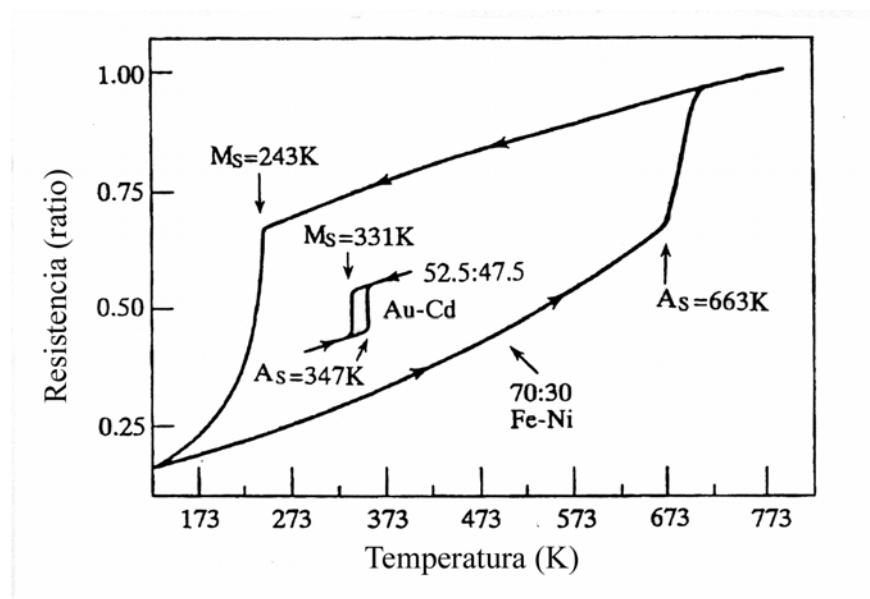
**Figura 3.** Esquema de las posibles maneras de inducir la transformación en función de la temperatura y el esfuerzo externo.

temperatura, ésta se produce de manera espontánea a una temperatura  $M_S$ . Si aumentamos la temperatura se necesitará una tensión para inducir la transformación, obteniendo lo que habitualmente se llama martensita inducida mediante esfuerzo. Cuanto más alta sea la temperatura, mayor será el esfuerzo necesario para inducir la transformación; el límite es  $M_S^\sigma$ , que es la temperatura máxima en la que podemos inducir la martensita exclusivamente mediante aplicación de esfuerzo. Si la temperatura es mayor que ese límite, al aumentar la tensión provocaremos deformación plástica en la austenita (a  $\sigma_d$ ) lo que facilitará la inducción de martensita (es la zona en la que se dice que la martensita se induce mediante deformación). El caso límite es  $M_d$ , a partir de la cual no podemos inducir martensita por esfuerzo.

Además de clasificar las transformaciones martensíticas por la variable externa que la induce, también es posible realizar una clasificación general de las transformaciones martensíticas en dos importantes grupos. Por un lado están las **transformaciones martensíticas termoelásticas**, con histéresis del orden de la decena de grados, un cambio de volumen muy pequeño (del orden de 0.5 % [Nam90], despreciable en primera aproximación) y con una elevada cizalladura producida en el material. En este grupo la transformación se desarrolla mientras la temperatura disminuye. Si el enfriamiento se detiene, manteniéndose la temperatura constante, el proceso de transformación también se interrumpe. De forma análoga, la transformación inversa sólo avanza mientras existe calentamiento. Se dice que la transformación es atérmica por el hecho de que sea sólo función de la temperatura a la que la aleación se enfría o calienta, y resulte independiente del tiempo [Pon92, Cal97]. La fuerza impulsora en estas aleaciones es muy pequeña, la interfase es muy móvil bajo calentamiento y/o enfriamiento y la transformación es reversible en el sentido de que la martensita vuelve a la fase matriz en la orientación original. Están presentes en los sistemas Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Au-Cd, Ni-Mn-Ga,..., los cuales son importantes desde el punto de vista tecnológico por el efecto memoria de forma y otras propiedades peculiares relacionadas con la transformación que se verán posteriormente.

El otro grupo importante son las transformaciones martensíticas tipo **burst** o no típicamente termoelásticas, que pueden tener lugar en intervalos muy pequeños de temperaturas y son menos reversibles que las anteriores. El cambio de volumen es

notablemente superior al producido en las transformaciones termoelásticas, lo que produce fuertes irreversibilidades en el proceso reflejándose en histéresis muy elevadas (varios cientos de grados). Al contrario que en el caso anterior, la fuerza impulsora de la transformación es muy grande y la interfase se hace inmóvil a partir de que la martensita ha crecido hasta un tamaño crítico. La transformación inversa tiene lugar mediante la renucleación de la fase matriz, lo que contribuye a que la histéresis sea muy elevada. Algunos de los sistemas que típicamente se incluyen en este grupo son el Fe-Ni, Fe-Cr,... Sin embargo, no todos los aceros, o transformaciones martensíticas en materiales con contenido férrico, se comportan de manera no termoelástica, ya que algunos sistemas, como el Fe-Ni-Co, el Fe-Pt o el Fe-Pd tienen comportamientos cercanos a los termoelásticos y presentan el efecto memoria de forma. En la figura 4 se presenta un ejemplo de una transformación típicamente termoelástica (Au-Cd) y una tipo *burst* (Fe-Ni) en la que se pueden observar estas diferencias de las que hemos hablado.



**Figura 4.** Comparativa de una transformación martensítica termoelástica (Au-Cd) y una tipo *burst* (Fe-Ni) en una medida de resistencia eléctrica en función de la temperatura [Ots98].

Como el proceso de la transformación se produce en el seno de la fase sin transformar, pueden aparecer diferentes tipos de deformaciones no homogéneas, como por ejemplo el maclado interno de la martensita (*twinning*). Asimismo la zona que rodea a la región transformada se ve sometida a un elevado campo de esfuerzos suficientes como para poder llegar a provocar deformación plástica. La forma de placa que tiene la martensita disminuye la energía de la deformación, así como el hecho de que el plano de



hábito (interfase entre la martensita y fase matriz) sea invariante y sus átomos pertenezcan a ambas fases. Dentro de un cristal de austenita se pueden tener diferentes orientaciones, equivalentes por simetría, de las placas de martensita, cada una de las cuales recibe el nombre de **variante**. Un mecanismo muy común que utiliza la martensita para disminuir la deformación macroscópica global y, por tanto, la energía de deformación es la aparición de variantes autoacomodantes. Este fenómeno es el responsable básicamente de varios de los comportamientos característicos de estos materiales, que se explican a continuación.

## **2 Comportamientos singulares de los materiales que presentan transformaciones martensíticas termoelásticas.**

### **2.1 Efecto memoria de forma simple**

El efecto memoria de forma (o efecto memoria de forma simple) es la capacidad que tiene un material para deformarse mediante un esfuerzo aplicado (aparentemente de manera plástica) y recuperar posteriormente su forma original mediante un simple calentamiento. Este efecto se produce gracias a la existencia de una transformación martensítica. Es posible explicar este efecto de manera esquemática para un cristal de austenita mediante la figura 5.

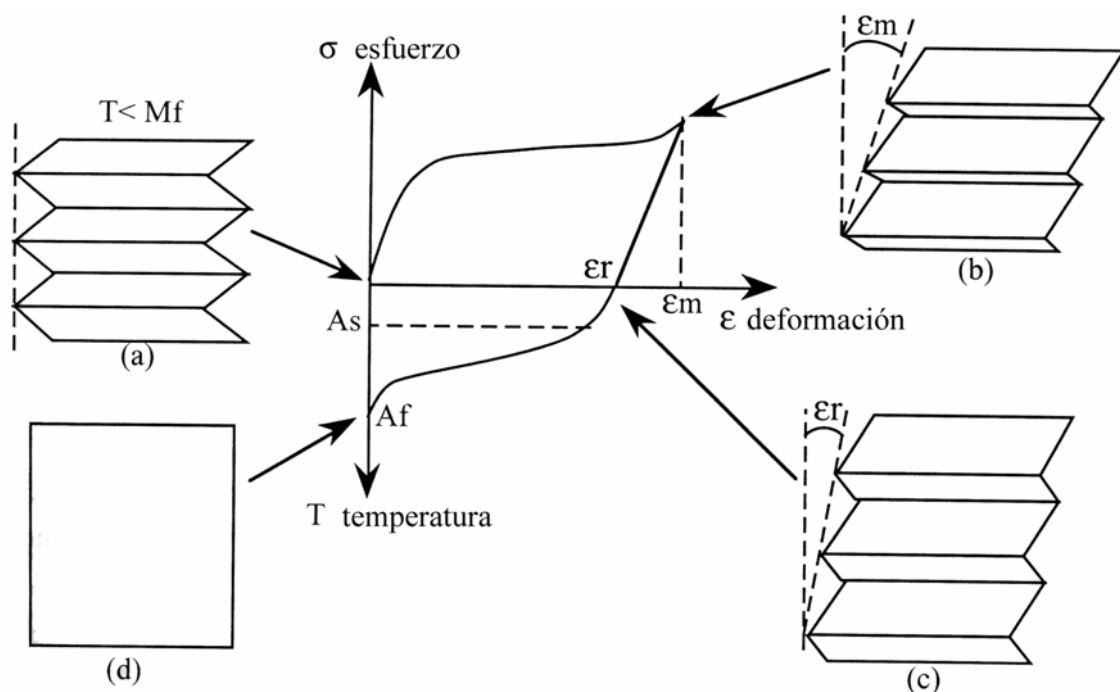
1.- En primer lugar el material se enfría sin esfuerzo, partiendo desde una temperatura superior a  $A_f$ , hasta una temperatura inferior a  $M_f$ . En este paso se produce la transformación directa (de austenita a martensita) y la martensita se forma de una manera autoacomodada para minimizar la energía del sistema, de manera que la forma macroscópica del material no cambia.

2.- Posteriormente se aplica un esfuerzo creciente de manera que la aleación se deforma. Esta deformación es el resultado de la deformación elástica de la martensita, así como de la reorientación de las variantes formadas durante el enfriamiento, las cuales se mueven con facilidad, de manera que se acomodan al esfuerzo aplicado. Si el

esfuerzo se aplica con la intensidad y dirección adecuada se puede incluso llegar a conseguir una martensita monovariante. En este punto cabe destacar que si el esfuerzo es muy grande se puede introducir deformación plástica u otro tipo de efectos que hagan que el proceso no sea totalmente reversible.

3.- A continuación el esfuerzo se relaja conservándose una deformación residual.

4.- Finalmente la aleación recupera su forma original mediante la elevación de la temperatura por encima de  $A_f$ . La deformación residual desaparece a través de la transformación inversa a austenita de una forma reversible.



**Figura 5.** Esquema del efecto memoria de forma. El material, inicialmente en el estado austenítico (d), se enfría hasta llegar a la fase martensita autoacomodada (a). Posteriormente se aplica un esfuerzo provocando una deformación macroscópica (b) que al relajar el esfuerzo puede llegar a disminuir (c). Finalmente se calienta el material de manera que se llega a la forma inicial de manera espontánea (d).

## 2.2 Superelasticidad

Es posible inducir la transformación martensítica por esfuerzo cuando el material está en austenita, a una temperatura mayor que  $A_f$ . Aunque el mecanismo de la

deformación es también la transformación martensítica termoelástica, habitualmente se consiguen deformaciones macroscópicamente apreciables mediante este proceso (que pueden llegar hasta un 10 % en monocristales [Way90]), ya que las variantes de martensita inducidas preferencialmente son aquellas que deforman el material en la dirección más próxima a la del esfuerzo externo aplicado. Al aplicar este esfuerzo el material, inicialmente en austenita, se deforma elásticamente hasta llegar al valor  $\sigma^{p \rightarrow m}$ , a partir del cual se inicia la transformación. El esfuerzo realiza el aporte energético suficiente como para que la transformación tenga lugar a temperaturas por encima de la  $M_s$  de la transformación inducida por temperatura. Cuando se retira el esfuerzo externo tiene lugar la transformación inversa, existiendo también histéresis (figura 2.b). Este efecto se define como superelasticidad. A pesar de que la transformación es inducida de manera mecánica, la temperatura juega un papel muy importante. Así por ejemplo, si la temperatura no es suficientemente alta (sólo ligeramente superior a  $M_s$ ) puede darse el caso de que la martensita inducida por esfuerzo no retransforme. En algún caso particular esta deformación puede ser incrementada, una vez completamente formada la primera martensita, si se sigue aumentando el esfuerzo externo. En caso de producirse, se obtiene deformaciones aún mayores (hasta un 18 % para monocristales de Cu-Al-Ni [Ots98]), gracias a nuevas transformaciones martensita-martensita que, eventualmente, pueden tener lugar en el material y que, a su vez, son reversibles al relajar el esfuerzo aplicado.

### **2.3 Doble efecto memoria de forma**

Éste es un efecto que se consigue mediante un proceso de educación o entrenamiento en el que material no sólo recuerda la forma en el estado austenítico, sino también la que tenía en el martensítico, la cual comienza a adoptar por debajo de  $M_s$  hasta  $M_f$ . La deformación de la muestra (o parte de ella) se consigue de manera espontánea en el enfriamiento, y la recuperación de la forma inicial, al igual que en el caso anterior, se realiza mediante el calentamiento. Hay varios procedimientos para conseguir la educación de las muestras, las cuales se pueden dividir en procesos de educación con o sin difusión atómica.

### 2.3.1 Procesos de educación sin difusión atómica:

**Entrenamiento mediante el efecto memoria de forma simple.** Este proceso consiste en repetir sucesivamente ciclos en el que se deforma el material en estado martensítico y se calienta a temperaturas por encima de  $A_f$ . La repetición de este procedimiento introduce en la matriz defectos que activan la nucleación de las variantes adecuadas para que en la fase de baja temperatura se obtenga la forma inducida de manera previa. Posteriormente, estos defectos acabarán promoviendo estas variantes de manera espontánea, haciendo que el material adopte por sí solo la forma de baja temperatura [Cin95].

**Entrenamiento mediante la transformación inducida por esfuerzo.** En este sistema de entrenamiento se realizan ciclos sucesivos de transformación inducida por esfuerzo, partiendo de temperaturas mayores que  $A_f$ . Al igual que en el caso anterior, este proceso consigue introducir defectos que favorecen la nucleación de las variantes inducidas en mayor medida en el ciclado superelástico, en detrimento del resto de variantes alternativas, también cristalográficamente compatibles con la orientación del cristal de austenita. El hecho de que una variante se forme en la martensita de manera preferencial respecto al resto, provoca la deformación macroscópica del material [Per84, Rio87].

**Entrenamiento mediante ciclado termomecánico.** Este método es en realidad una combinación de los dos anteriores. Lo que se hace es aplicar un esfuerzo externo, no tan grande como para inducir la martensita mediante esfuerzo, y ciclar térmicamente la muestra hasta que la transformación y la retransformación tengan lugar de manera completa. Al igual que en los casos anteriores, la generación y ordenación de defectos con la repetición de los ciclos, especialmente dislocaciones, ayudan a la nucleación de variantes favorables al esfuerzo externo aplicado [Per84, Sad88]. La eficacia del entrenamiento será tanto más rápida cuanto mayor sea el esfuerzo aplicado.

### 2.3.2 Procesos de educación con difusión atómica:

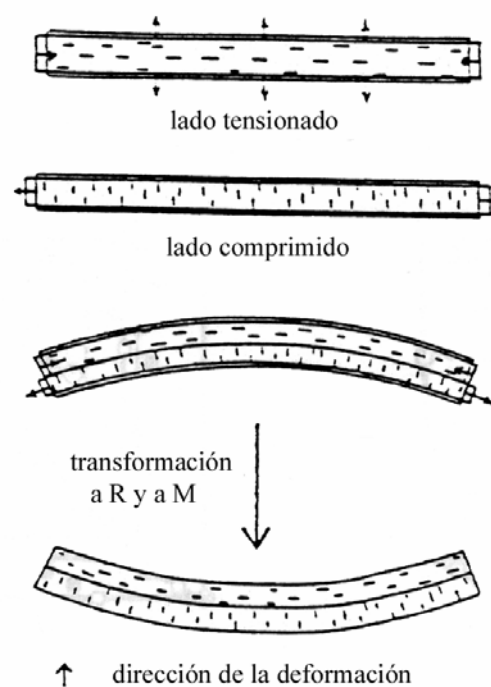
El material, inicialmente en estado austenítico, se deforma induciendo la martensita por esfuerzo solamente en una fracción del espécimen. Esta martensita es posteriormente estabilizada por envejecimiento a temperatura alta (pero por debajo de  $A_s$ ). Al enfriar el material, se produce el crecimiento de las placas estabilizadas de manera preferencial a otras variantes, lo que produce una deformación espontánea del material. La deformación conseguida es recuperada al calentar por la simple retransformación de la martensita formada en el enfriamiento. En realidad la martensita estabilizada (previamente inducida por esfuerzo) está presente a lo largo de todo el proceso ya que los ciclos que se realizan son parciales (la martensita estabilizada no llega a retransformarse completamente durante todo el proceso), y es la que sirve de guía para el crecimiento de la martensita inducida por temperatura [Rap88, Cin95]. El fenómeno de la estabilización de la martensita se describirá con más detalle en el apartado 5 de este capítulo. En otros casos el doble efecto memoria se atribuye a la deformación plástica producida en un único ciclo de deformación, aunque también en este caso se produce estabilización de la martensita [Liu991]

Otra forma de inducir el doble memoria de forma mediante mecanismos de difusión atómica es la producción de precipitados mediante algún tratamiento térmico a la vez que se aplica un esfuerzo externo a la muestra. Algunos precipitados, especialmente aquellos de formas alargadas (como los de  $Ti_3Ni_4$ ) forman campos de esfuerzos que se acomodan a los esfuerzos externos. Una vez inducidos estos precipitados, los campos de esfuerzos asociados a ellos pueden ser suficientes (incluso sin necesidad de esfuerzos externos) para inducir unas variantes preferenciales en lugar de otras. Un caso particular de este fenómeno es el llamado *all round shape memory effect*, que se explica a continuación [Hon86].

## 2.4 *All round shape memory effect (ARSME)*

Como hemos comentado antes, éste es un efecto que se puede considerar como caso particular de inducción del efecto doble memoria de forma por mecanismos que

involucran difusión atómica. El envejecimiento de una aleación binaria Ti-52at%Ni con forma de placa alargada, se realiza cuando la plancha está deformada de manera cóncava. En principio, la formación de los precipitados de  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  se hace por igual en toda la placa, aunque su orientación es distinta en la zona de material tensionada (zona exterior de la U) que en la zona de compresión (zona interior). En la primera los precipitados se colocan según la dirección  $\langle 111 \rangle_{\text{B}_2}$  más próxima a la dirección de tensión, mientras que en la segunda lo hacen en la dirección  $\langle 111 \rangle_{\text{B}_2}$  más próxima a la perpendicular a la dirección de compresión. Cuando se induce la transformación martensítica se produce un cambio de la curvatura de manera espontánea (pasando de la forma cóncava a la forma convexa) que se recupera al calentar y alcanzar la fase matriz de nuevo. La explicación a este curioso fenómeno se basa en la selección de variantes que producen las tensiones inherentes a estos precipitados (estas tensiones son principalmente producidas por las deformaciones de la red en su intento por mantener la coherencia con los precipitados). Las variantes de la fase R y martensita promovidas son las que tienen la dirección máxima de expansión próxima a la dirección  $\langle 111 \rangle_{\text{B}_2}$  perpendicular a los precipitados, de manera que se reducen las tensiones de coherencia. El resultado final es que en la zona comprimida habrá una extensión espontánea mientras que en la zona previamente extendida habrá una compresión, provocando así el cambio de curvatura (figura 6) [Hon86].



**Figura 6.** Representación del efecto *All Round Shape Memory Effect* (ARSME) [Hon86].

## **2.5 Efecto goma**

Bajo ciertas condiciones, la deformación al aplicar un esfuerzo externo al material en la fase martensita (en su forma multivariante) puede ser de carácter reversible, de manera que al relajar el esfuerzo aplicado se recupera la deformación. Este efecto es similar a la superelasticidad, pero se produce en estado martensítico y no involucra ningún cambio de estructura (ni austenita-martensita, ni martensita-martensita). Se necesita algún proceso previo, como la estabilización relativa de una cierta configuración de variantes de la martensita, que haga que la energía libre de las nuevas variantes, después de aplicado el esfuerzo, sea mayor que en la configuración inicial. Este efecto se atribuye al movimiento reversible de las interfases entre variantes después del envejecimiento. Recientemente se ha intentado explicar el fenómeno mediante nuevos mecanismos asociados con la ordenación atómica de corto alcance [Ren97, Oht01]. Este efecto también se relaciona con la estabilización de la martensita, que se verá en mayor profundidad en el apartado 5 de este capítulo.

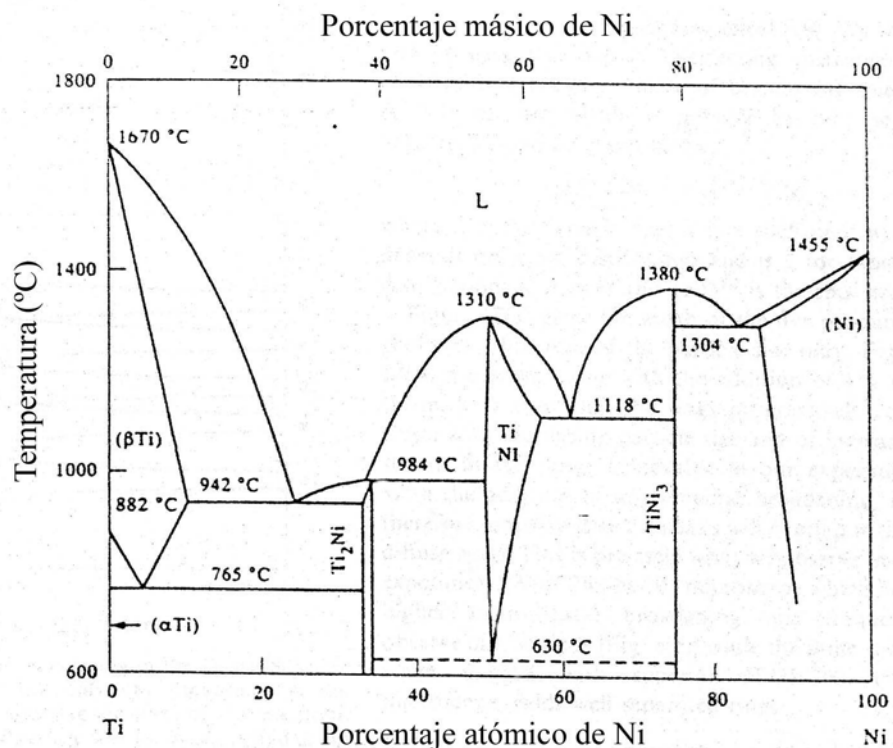
## **2.6 Pseudoelasticidad**

Por pseudoelasticidad se conoce a la situación en la que se obtienen grandes deformaciones mediante aumento de la carga, recuperables al descargar a temperatura constante, obteniendo así ciclos cerrados en los gráficos  $\sigma$ - $\varepsilon$ . De esta manera se considera la superelasticidad y el efecto goma como casos particulares de pseudoelasticidad. En el primero de ellos la causa es la transformación de la martensita inducida mediante esfuerzo, aspecto comentado anteriormente, mientras que el segundo se debe al comportamiento de la martensita en sí misma [Way83, Ots98].

## **3 Diagrama de fases del sistema Ni-Ti. Fases matriz y martensíticas (B2, R, B19', B19).**

Dadas las excelentes propiedades que las aleaciones binarias Ni-Ti han presentado desde el comienzo del estudio de los materiales con memoria de forma, se han realizado

bastantes esfuerzos para establecer el diagrama de fases en equilibrio de este sistema. Aunque es posible encontrar varios trabajos en la bibliografía con matices en los que aún existen controversias, varios de los aspectos más interesantes, desde el punto de vista de las aleaciones con memoria de forma, son comunes a todos ellos. En la figura 7 [Nag94] se muestra uno de estos trabajos realizado para todo el rango de composiciones de la aleación binaria. Por debajo de los 650 °C no existe un conocimiento claro del diagrama de equilibrio, aunque se acepta de manera general que la zona de estabilidad de la fase matriz es sumamente estrecha (entre 50.0 y 50.5 % at. Ni).



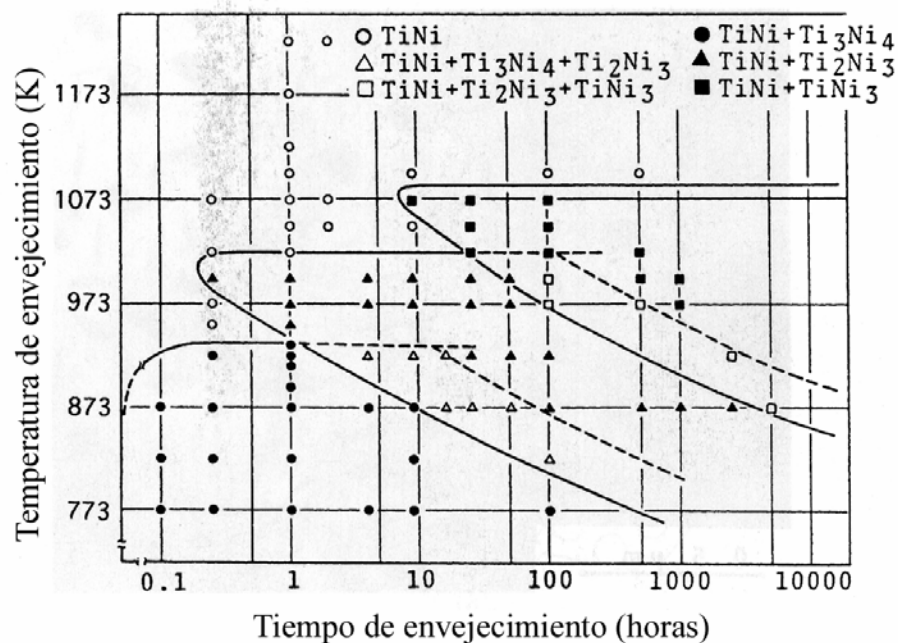
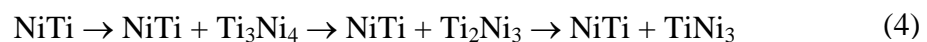
**Figura 7.** Diagrama de fases en el equilibrio para el sistema binario Ni-Ti [Nag94].

Con la observación del diagrama de fases en equilibrio se pueden conocer datos como el punto de fusión del NiTi equiatómico o que el compuesto  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  se puede formar por una reacción peritética y el  $\text{TiNi}_3$  por una eutéctica. También es fácil distinguir las fases de equilibrio que acompañarán al TiNi (la única que sufre la transformación martensítica) cuando las composiciones sean ricas en Ni o en Ti pero no muy lejanas de la aleación equiatómica. Sin embargo el diagrama no resulta suficiente para explicar de una manera detallada la secuencia de la aparición de estas fases adicionales en la matriz cuando se enfría lentamente desde una temperatura alta o se



realizan envejecimientos. Se han efectuado numerosos estudios sobre esta cuestión, investigando las fases que aparecen en función de la temperatura y el tiempo de envejecimiento para diversas aleaciones con composiciones diferentes. Una de las motivaciones de realizar estos experimentos es precisamente comprobar la estabilidad de las fases y el comportamiento de las mismas ante tratamientos térmicos a temperaturas a las que la difusión empieza a ser un factor importante. Y más aún, el interés de estos experimentos en el estudio de las aleaciones con memoria de forma, es caracterizar la evolución de la transformación martensítica con este envejecimiento.

Un trabajo claro y muy completo se puede encontrar en [Nis86] para una aleación Ti-52at%Ni. En la figura 8 se puede observar el diagrama TTT y determinar el tipo de transformación que experimenta el material en función del tiempo y temperatura del tratamiento térmico. Aunque cabe decir que el producto final en equilibrio es siempre NiTi + TiNi<sub>3</sub> (como predice el diagrama de fases en la figura 7), numerosas fases intermedias de carácter metastable son observables en función de las condiciones del envejecimiento. De este trabajo se desprende la secuencia de precipitación:



**Figura 8.** Gráfico TTT (tiempo-temperatura-transformación) del sistema Ni<sub>52</sub>Ti<sub>48</sub> [Nis86].

en la que las primeras etapas aparecen sólo a temperaturas bajas (menores que 680 °C) o intermedias (entre 680 °C y 750 °C).

Todas estas fases, presentes en forma de precipitados en aleaciones ricas en níquel, y algunas más, como el  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , se han caracterizado en numerosos trabajos obteniendo sus estructuras, parámetros de red y grupos espaciales.

### **$\text{Ti}_2\text{Ni}$**

Esta fase aparece en las aleaciones binarias de Ni-Ti cuando el contenido de titanio en la matriz es mayoritario respecto al del níquel y resulta difícil de distinguir del  $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$  debido a que sus parámetros son sumamente parecidos. Su estructura es cúbica centrada en las caras (fcc) y su grupo espacial Fd3m (n°227). Su parámetro de red es:

$$a = 11.278 \text{ \AA}$$

### **$\text{TiNi}_3$**

Ésta es la única fase en equilibrio estable cuando el contenido de níquel en la aleación binaria es mayor que el de titanio. Presenta una estructura hexagonal compacta y un grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . Los parámetros de red son:

$$a = 5.093 \text{ \AA} \quad c = 8.276 \text{ \AA}$$

### **$\text{Ti}_3\text{Ni}_4$**

Es una fase metastable que tiene una estructura romboédrica (o trigonal) y su grupo espacial es  $\text{R}\bar{3}$ . Los parámetros de red de la celda son:

$$a = 6.70 \text{ \AA} \quad \alpha = 113.8^\circ$$

En ocasiones también se utilizan unos ejes hexagonales para describir el sistema. En trabajos antiguos es típico encontrar estos precipitados identificados como  $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$ , con la misma estructura y parámetros muy parecidos a los del  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ . Actualmente se acepta que aquélla era una descripción incorrecta.

### **$\text{Ti}_2\text{Ni}_3$**

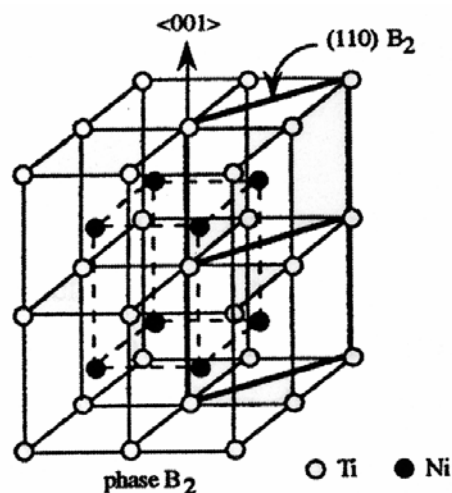
La última de las fases metastables mencionadas tiene una estructura monoclinica y su grupo espacial es Bbmm (n° 63) con parámetros:

$$a = 4.439 \text{ \AA} \quad b = 4.370 \text{ \AA} \quad c = 13.544 \text{ \AA} \quad \gamma = 89.3^\circ$$

La transformación martensítica, como ya se ha comentado, es una transformación de estado sólido entre dos fases cristalinas. Estas fases han sido objeto de un estudio extensivo desde un punto de vista cristalográfico. En el caso de la aleación binaria NiTi y, en general, las aleaciones de la familia Ni-Ti, podemos distinguir la fase austenita (B2) y varios tipos de martensita, entre las que podemos destacar la que se conoce como fase R, una fase monoclinica (B19') y una ortorrómbica (B19). A continuación, se realiza una breve descripción de estas fases, las cuales se han encontrado en el estudio de las aleaciones que se presentan en este trabajo.

### 3.1 La austenita B2

La austenita, en las aleaciones del sistema Ni-Ti, corresponde a la fase que aparece en el diagrama de fases (figura 7) en composiciones cercanas a la equiatómica. Es una estructura cúbica simple ordenada de tipo B2 (comúnmente llamada también CsCl, con posiciones de los átomos en 000 y  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ), cuyo grupo espacial es  $Pm\bar{3}m$  (nº 221) (figura 9).



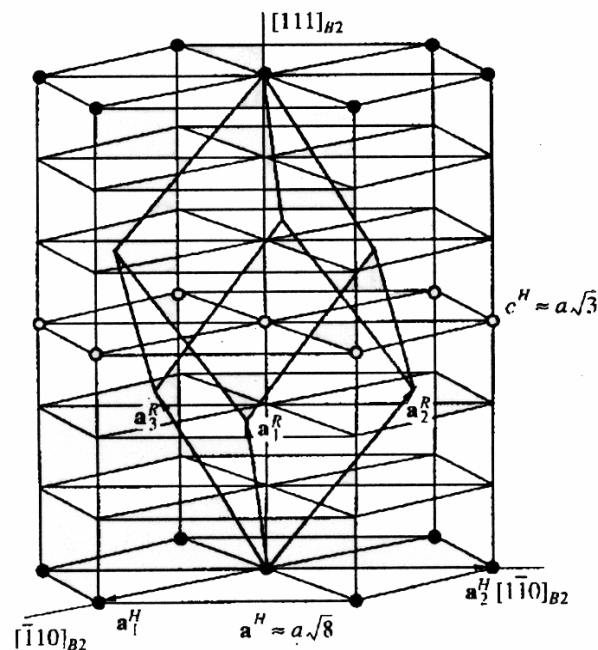
**Figura 9.** Representación estructural de la fase austenítica (B2) en el sistema Ti-Ni.

Los parámetros de red que podemos encontrar en la literatura pueden variar significativamente, especialmente a causa de los elementos adicionales a la aleación binaria y la cantidad de los mismos. Sin embargo, incluso para la aleación binaria, se pueden encontrar valores dispares, generalmente comprendidos entre 2.9 y 3.1 Å.

### 3.2 La fase R

La fase R, es una estructura martensítica correspondiente a una distorsión ortorrómbica de la malla cúbica (B2) en la dirección  $\langle 111 \rangle$  (figura 10), aunque es más común utilizar para su descripción una red de tipo hexagonal. Su grupo espacial es  $P\bar{3}1m$  (nº 162) y un ejemplo de los parámetros de red hallados para el Ni-Ti son:

$$a = 7.38 \text{ \AA} \quad c = 5.32 \text{ \AA} \quad c/a = 0.7211$$



**Figura 10.** Gráfico de la estructura de la fase R.

Esta fase martensítica, a veces también llamada premartensítica para describir una transformación que tiene lugar a una temperatura más alta que la martensita final (M), forma grupos autoacomodados que pueden tener hasta 4 posibles variantes. La relación de orientación con la austenita es:

$$(111)_{B2} \parallel (0001)_R \quad \langle \bar{2}11 \rangle_{B2} \parallel \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_R$$

La entalpía de la transformación  $B2 \rightarrow R$  es pequeña (inferior a los 6 J/g) en comparación con las transformaciones  $B2 \rightarrow M$  o  $R \rightarrow M$ , por ejemplo, del mismo Ni-Ti. Asimismo, también es característica de esta transformación la presencia de una histéresis pequeña (5-6 °C), debido a que en realidad es una pequeña deformación

microscópica de la austenita, mientras que la transformación  $B2 \rightarrow M$  o  $R \rightarrow M$  implica un cambio estructural de la red sensiblemente mayor. La transformación es perfectamente reversible y muy estable bajo el ciclado térmico [McC94]. En el microscopio electrónico de transmisión es posible distinguirla, mediante difracción, por la presencia de unos puntos extras situados a  $1/3$  y  $2/3$  de las posiciones  $\langle 110 \rangle$  de la red recíproca de la austenita [San71], mientras que en difracción de rayos X se distingue fácilmente por el desdoblamiento de la reflexión  $\{011\}$  de la austenita [Har95].

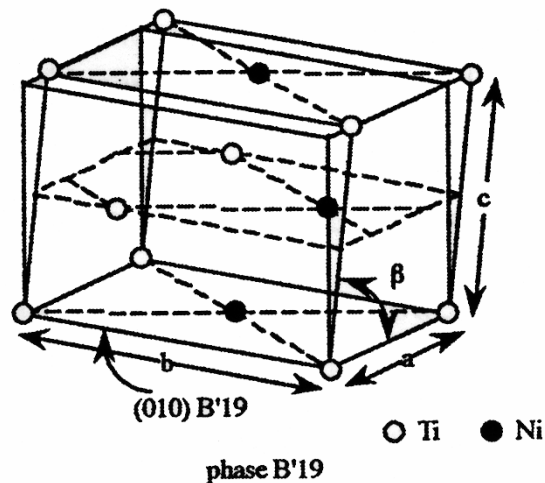
Es posible encontrar esta fase en sistemas ternarios como Ti-Ni-Fe, Ti-Ni-Co y Ti-Ni-Al, pero también se produce en el sistema binario Ni-Ti cuando se presentan ciertas condiciones. Así, en una aleación  $Ni_{50}Ti_{50}$  homogeneizada (es decir, que ha sido sometida a un tratamiento térmico suficientemente prolongado en la zona donde B2 es estable), la fase R no aparece, aunque sí que lo hace espontáneamente después de varios ciclos térmicos. También las aleaciones ricas en níquel parecen favorecer la formación de la fase R mediante una transformación directa  $B2 \rightarrow R \rightarrow M$  y una inversa  $M \rightarrow B2$ , mayormente gracias a la presencia de precipitados de  $Ti_3Ni_4$  que introducen los campos de deformación favorables [Miy862]. La fase R en este caso se produce por nucleación, preferentemente en zonas con esfuerzos internos grandes, y posterior crecimiento.

Para la secuencia de transformación  $B2 \rightarrow R \rightarrow M$ , se ha llegado a postular la hipótesis de una transformación inconmensurable de segundo orden que precede a la aparición de la fase R, puesto en evidencia por medidas de resistividad eléctrica y difracción de electrones (observación de puntos de subestructuras difusas cercanas a las posiciones  $1/3 \langle 110 \rangle_{B2}$ , aunque esta posibilidad no ha sido completamente confirmada [Liu97].

### 3.3 La fase B19'

La indexación de la martensita no es trivial ya que las estructuras obtenidas divergen esencialmente en los valores de los parámetros de red y en los valores de las posiciones atómicas (figura 11). En el capítulo 3 de esta memoria se pueden encontrar un conjunto de varios valores referenciados por otros autores, aunque la mayoría de

ellos están en torno a los parámetros de red  $a = 2.88 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.12 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.62 \text{ \AA}$  y  $\beta = 97^\circ$ , para el caso de aleaciones binarias cercanas a la equiatómica.



**Figura 11.** Esquema de la estructura de la martensita B19' en el sistema Ni-Ti.

Entre la martensita monoclinica B19' y la fase matriz existen 12 correspondencias de red, lo que nos ofrece hasta doce posibles variantes en el proceso de autoacomodación de la martensita [Sab93]

Las relaciones de orientación entre la austenita y la martensita son:

$$(100)_{B2} \parallel (011)_{B19'} \quad (110)_{B2} \parallel (010)_{B19'} \quad \langle 001 \rangle_{B2} \parallel \langle 100 \rangle_{B19'}$$

mientras que entre la fase R y la martensita B19' son:

$$(010)_R \parallel (010)_{B19'} \quad (111)_R \parallel (011)_{B19'} \quad \langle \bar{1}01 \rangle_R \parallel \langle 100 \rangle_{B19'}$$

### 3.4 La fase B19

Esta fase martensítica aparece en sistemas ternarios, como el Ni-Ti-Cu cuando se sustituye el níquel por el cobre en cantidades de aproximadamente el 10 % at. o mayores. En muchas ocasiones se considera como una fase premartensítica, en el sentido que precede a la B19', aunque si el contenido de cobre es suficientemente elevado esta última puede no llegar a detectarse.

La martensita B19 es ortorrómbica y sus parámetros dependen muy ligeramente de la cantidad de cobre que contiene la aleación, así se pueden obtener desde  $a = 2.89 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.5 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.26 \text{ \AA}$  para un 15 % at. de cobre hasta  $a = 2.87 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.53 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.26 \text{ \AA}$  con el 25 % at. [Mob90], lo que muestra la estabilidad de los parámetros de red con la cantidad de cobre.

Las relaciones de orientación entre la austenita y la martensita son las siguientes:

$$(001)_{B2} \parallel (100)_{B19} \quad (\bar{1}\bar{1}0)_{B2} \parallel (010)_{B19} \quad (110)_{B2} \parallel (001)_{B19}$$

por lo que se pueden establecer seis correspondencias equivalentes de la red entre la austenita y la martensita y por tanto seis variantes diferentes [Sab93]. Estas relaciones pueden verse fácilmente en la figura 12, donde se muestra la estructura de esta fase [Ren01]. En esta figura también es posible apreciar el proceso de formación del twinning en las fases B19 y B19', teniendo siempre de referencia la celda original de austenita.

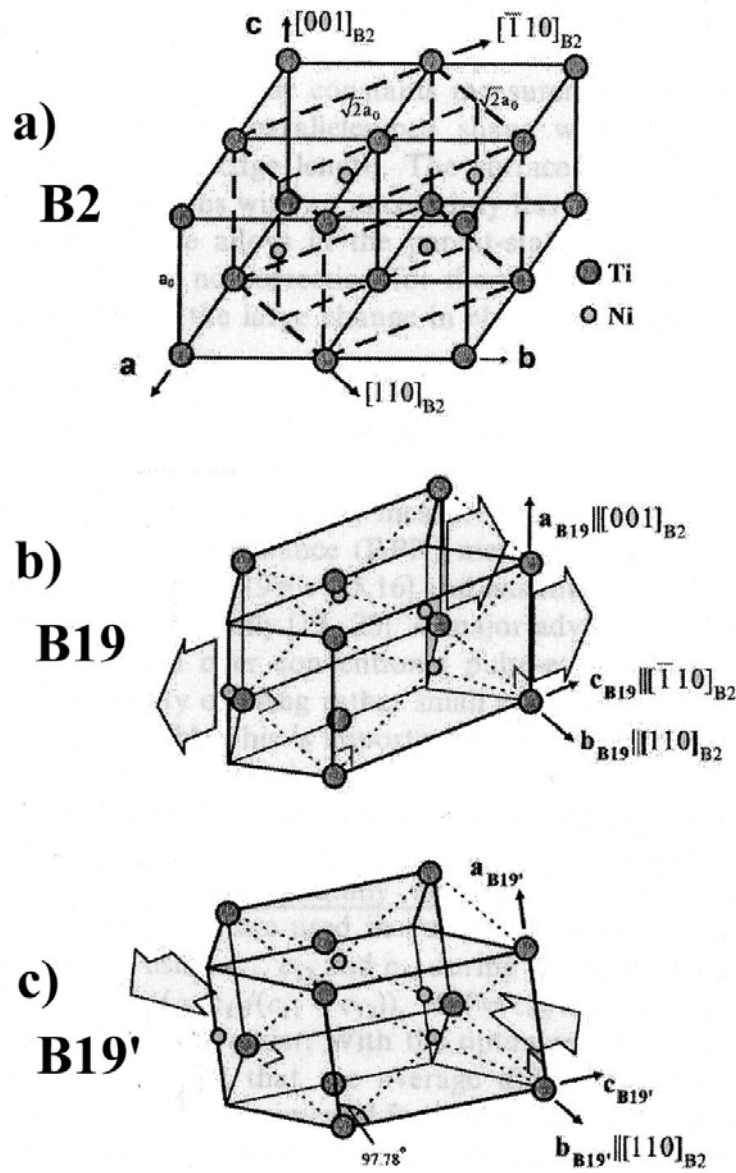
## 4 Termodinámica y cinética de la transformación.

Por la naturaleza de transformaciones sin difusión, en una transformación martensítica no se producen cambios de composición. El sistema termodinámico es, pues, un sistema monocomponente con dos fases sólidas de diferente estructura.

Se dice que la transformación martensítica es termoelástica cuando la deformación que produce la transformación es absorbida elásticamente por la matriz (P) que rodea a la martensita (M), de forma que existe un “equilibrio termoelástico” entre una energía de origen químico y una de origen elástico que controla el avance de la transformación.

La fuerza motriz de la transformación es la diferencia de energías libres químicas o estructurales de las fases matriz y martensita:

$$\Delta G_{qu}^{p \rightarrow m}(T, \sigma) = G_{qu}^m(T, \sigma) - G_{qu}^p(T, \sigma) \quad (5)$$



**Figura 12.** Esquemas de la estructura de la fase austenítica (a), y las fases martensíticas ortorrómbica (B19) y monoclinica (B19') en el sistema Ni-Ti. También se encuentran representados los procesos de formación de *twinning* en ambas fases martensíticas.

El término  $\Delta G_{qu}^{p \rightarrow m}$  es positivo a temperaturas altas (donde la fase matriz es la estable) y negativo a bajas temperaturas (fase martensita estable). La transformación tendría lugar, en el caso ideal, a la temperatura  $T_0$  donde se anula  $\Delta G_{qu}^{p \rightarrow m}$  (figura 1), al igual que una transformación de primer orden típica, como la fusión o vaporización. No obstante, la transformación no comienza en  $T_0$  sino que lo hace en  $M_s < T_0$  y está extendida en un cierto intervalo de temperaturas. La causa de esta diferencia es que el



sistema necesita una energía suplementaria  $\Delta G_{qu}$  para compensar las energías de origen no químico que se ponen en juego cuando transcurre la transformación y se oponen a ella. La energía de deformación elástica entre la fase matriz y martensita que se almacena durante la transformación es una contribución esencial al término no químico, aunque también debe considerarse un término disipativo (irreversible) puesto de manifiesto experimentalmente por la existencia de histéresis, el cual puede llegar a ser incluso más importante que el término elástico. El término elástico proviene de la acomodación de los cambios de forma y volumen asociados a la transformación. El término disipativo incluye, por ejemplo, las energías de fricción en el movimiento de las interfases e interacción de las mismas con otras variantes o defectos, aunque todavía existen algunas controversias por si este término provoca principalmente ondas mecánicas [Ort88] o un calor de disipación [Wol93].

Teniendo en cuenta estas contribuciones, la situación de equilibrio para la transformación directa se puede expresar mediante las siguientes ecuaciones, en las cuales los términos están expresados en valor absoluto y los signos se marcan explícitamente. Para la transformación directa ( $P \rightarrow M$ ):

$$-\Delta G_{qu}^{p \rightarrow m} + E_{el}^{p \rightarrow m} + E_{fr}^{p \rightarrow m} = 0 \quad (7)$$

mientras que para la transformación inversa ( $M \rightarrow P$ ):

$$\Delta G_{qu}^{m \rightarrow p} - E_{el}^{m \rightarrow p} + E_{fr}^{m \rightarrow p} = 0 \quad T < T_0 \quad (8)$$

$$-\Delta G_{qu}^{m \rightarrow p} - E_{el}^{m \rightarrow p} + E_{fr}^{m \rightarrow p} = 0 \quad T > T_0 \quad (9)$$

Las ecuaciones indican cómo contribuyen cada uno de los términos a las transformaciones directa e inversa. Así, el término elástico se opone a la transformación directa, como se indica mediante el signo + en (7), y queda almacenado en la muestra hasta que es recuperado en la inversa. Sin embargo promueve la retransformación, como indica el signo – en (8) y (9), hasta el punto que si el término es suficientemente importante la transformación inversa puede comenzar para temperaturas inferiores a  $T_0$ . El termino friccional siempre se opone al cambio de fase, de ahí el signo positivo en las

tres ecuaciones anteriores (7-9), y es el responsable de que exista una histéresis en la transformación martensítica.

Es importante puntualizar que las ecuaciones del equilibrio termoelástico tienen carácter local y sólo se alcanza en la interfase matriz-martensita. Así durante el proceso de nucleación de una nueva variante de martensita el sistema se encuentra en una situación momentánea de no equilibrio y la variante crece incontroladamente hasta alcanzar un tamaño en el que la energía elástica acomodada por la matriz sea suficiente como para compensar el exceso de energía libre acumulado tras la nucleación. A partir de entonces el crecimiento de la variante estará controlado por la situación de equilibrio termoelástico descrito en la ecuación (7). Cuanto antes se alcance este equilibrio en el proceso de crecimiento de la martensita tanto más termoelástica será la transformación.

La cinética de este tipo de transformaciones tiene lugar por crecimiento continuo de plaquetas de martensita y la nucleación de nuevas plaquetas, mientras enfriamos. Cuando el enfriamiento se detiene, la transformación cesa, y sólo continúa si lo hace el enfriamiento. El crecimiento se detiene cuando las plaquetas alcanzan obstáculos tales como fronteras de grano, otros defectos u otra plaqueta. La transformación inversa tiene lugar al calentar, por movimiento inverso de las interfases martensita-austenita. De tal forma que las plaquetas de martensita van desapareciendo en orden contrario al que aparecieron. Deteniendo el calentamiento se detiene automáticamente la retransformación.

La causa más frecuente de pérdida de termoelasticidad es la acomodación de la deformación de la transformación mediante deformación plástica. En el caso de estas transformaciones no-termoelásticas, la deformación plástica que conllevan produce la inmovilización de las interfases, de forma que la transformación avanza sólo hasta un cierto límite y ya no avanza más aunque se continúe enfriando. Además, la reversibilidad de la transformación se dificulta en gran manera aumentando considerablemente la histéresis, y la transformación inversa puede tener lugar por nucleación de la austenita dentro de la martensita.

El concepto de transformación martensítica termoelástica se opone al de transformación tipo *burst*. En las transformaciones tipo *burst* ésta se produce a saltos en los que se transforma gran cantidad de martensita (típicamente entre el 10 – 30 %), y que están debidos a un proceso autocatalítico de nucleación y rápido crecimiento de numerosas variantes de martensita. En este caso es la frecuencia de nucleación la que controla globalmente la cinética de la transformación.

Aunque en esta sección se ha puesto especial hincapié en las transformaciones inducidas por temperatura, como se mencionó anteriormente, las transformaciones martensíticas también se pueden inducir por aumento del esfuerzo externo aplicado sobre el material, o incluso de forma mixta, con esfuerzo y variaciones de temperatura combinados. En estos casos una ecuación tipo Clausius-Clapeyron nos relaciona las variables termodinámicas implicadas en el proceso, esfuerzo para inducir la transformación  $\sigma^{p \rightarrow m}$  y temperatura:

$$\frac{d\sigma^{p \rightarrow m}}{dT} = -\frac{\rho\Delta H}{\varepsilon T_0} \quad (10)$$

donde  $\rho$  es la densidad del material (se considera igual en las dos fases),  $\Delta H$  es el cambio de entalpía de la transformación,  $T_0$  la temperatura crítica y  $\varepsilon$  la deformación intrínseca asociada a la transformación. De esta ecuación se puede deducir que una muestra sometida a un esfuerzo externo tiene una  $M_s$  más alta si la inducimos térmicamente. Por otra parte, cuanto más baja es la temperatura es necesario un menor esfuerzo para inducir la transformación mecánicamente.

## 5 Estabilización de la martensita

El fenómeno en el cual, tras algún tratamiento térmico o mecánico, se produce un aumento de las temperaturas de la transformación inversa ( $A_s$  y  $A_f$ ) sin modificar las temperaturas de la transformación directa ( $M_s$  y  $M_f$ ), generalmente observado sólo en el primer ciclo inmediatamente después del tratamiento, se conoce como estabilización de la martensita. En correspondencia con los efectos observados en las temperaturas de

transformación, en las transformaciones inducidas por esfuerzo la estabilización se observa como un desplazamiento hacia esfuerzos menores en la curva  $\sigma$ - $\varepsilon$  correspondiente a la retransformación.

Existen varias maneras de inducir este fenómeno, que se pueden clasificar como térmicas o mecánicas. Por lo que respecta a la estabilización térmica de la martensita, ésta puede realizarse mediante un envejecimiento prolongado en martensita, método ampliamente utilizado en las aleaciones base Cu. Otro método también común es el templado a martensita desde una temperatura en la que el material está en la fase austenítica. Las hipótesis más tradicionales para explicar este efecto son [Cha95]:

- 1) Los efectos del envejecimiento producen cambios en la estabilidad relativa de las dos fases (cambios en las diferencias de energías libres) por una reorganización atómica en la martensita.
- 2) La producción de anclajes (*pinning*) estáticos de las interfases en reposo (ya sean interfases matriz-martensita o interfases entre variantes de martensita) que impiden su avance, sin existir ningún cambio en la estabilidad relativa de las fases.

Aunque el hecho de que este efecto se produzca sólo en el primero de los ciclos parece inducir a pensar que la segunda explicación es más factible, se han publicado varios trabajos en el que se han observado efectos derivados de reordenaciones atómicas en martensita producidas durante el envejecimiento, así como rápidas recuperaciones que tienen lugar en austenita, inmediatamente después de la retransformación [Cha95].

Asimismo, recientemente se ha propuesto otro mecanismo, consistente en una reordenación atómica de corto alcance (dentro de la subred de la aleación desordenada) causada por el envejecimiento en martensita [Ren97], en lugar de la más tradicional explicación que incluye una reordenación de largo alcance.

Por lo que respecta a la inducción de la estabilización, también se puede realizar mediante deformación mecánica de la martensita. Varias hipótesis se han barajado para explicar el posterior decremento del esfuerzo/aumento de la temperatura en la retransformación:

- 1) Los defectos producidos con la deformación inhiben el movimiento de las interfases martensita-austenita, mientras que la posterior desaparición del efecto es debido a la aniquilación de vacantes y la formación de otra estructura de martensita libre de las dislocaciones inducidas por deformación [Lin91].
- 2) La relajación de la energía elástica acumulada a causa de la deformación en la martensita autoacomodada o de las dislocaciones inducidas por deformación [Pia93].
- 3) Un cambio en la configuración de variantes de la martensita causado por la deformación lo que produce variaciones en la energía elástica y en el término irreversible [Liu992].

La cantidad de desplazamiento en temperatura o esfuerzo es lo que habitualmente se conoce como grado de estabilización. Este es un parámetro que depende, en cada aleación, del tipo de tratamiento previo aplicado. Así, si el proceso que se realiza es un envejecimiento en martensita, la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico son los parámetros que afectan de manera importante al grado de estabilización, siendo éste mayor cuanto mayor sea la temperatura y/o el tiempo del envejecimiento, llegándose a una saturación del fenómeno.

En principio, la mayoría de aplicaciones para aleaciones con memoria de forma necesitan unas temperaturas de transformación estables, así que la presencia de este fenómeno puede ser un fuerte inconveniente. Gran parte de los trabajos relacionados con la estabilización de la martensita se han realizado en aleaciones base Cu y Au-Cd, ya que no se ha observado en todo los sistemas de aleaciones con memoria de forma. Así, por ejemplo, hasta este trabajo, sólo se había observado la estabilización térmica de la martensita en aleaciones base Ni-Ti en [Hsi98], aunque se habían realizado trabajos con estabilización mecánica en estas aleaciones.

## 6 Parámetros que influyen en la transformación martensítica.

Aislar el papel que juegan cada uno de los diferentes factores que influyen en la transformación martensítica es sumamente difícil, ya que la mayoría de ellos están estrechamente relacionados entre sí. Esta dificultad se extiende incluso a parámetros tan simples, en apariencia, como la determinación de las temperaturas de la transformación. Asimismo, realizar comparaciones basadas en varias fuentes bibliográficas no siempre resulta una tarea sencilla y evidente, principalmente debido a los diferentes métodos de preparación de las muestras o al historial de las mismas, así como las diferentes técnicas experimentales utilizadas para determinar variables como las temperaturas de transformación. Por otra parte, la transformación martensítica es sumamente sensible a multitud de parámetros, con lo que pequeñas variaciones de éstos pueden dar resultados notablemente dispares.

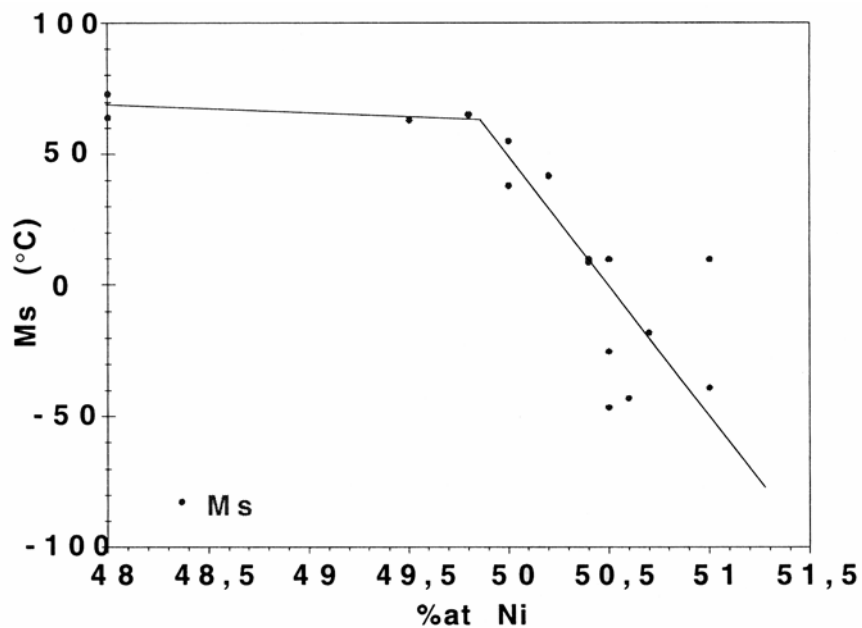
A pesar de ello, en este apartado se intentarán recopilar algunos de los resultados más generales en la bibliografía referentes a estos factores que afectan a la transformación.

### Aleaciones binarias.

La primera variable a tener en cuenta de cara a las temperaturas de la transformación es la composición de la aleación metálica. El NiTi equiatómico tiene una  $M_s$  ligeramente por encima de la temperatura ambiente, valor que se mantiene bastante constante si la aleación se enriquece con titanio. Sin embargo el enriquecimiento de la aleación con níquel provoca un rápido descenso de  $M_s$ , como muestra la figura 13 [Lar98]. Asimismo, las aleaciones con composiciones mayoritarias en níquel parecen favorecer la formación de la fase R, así como la formación de precipitados ricos en Ni tras tratamientos térmicos a altas temperaturas [Miy862].

### Aleaciones ternarias.

La adición de elementos ternarios sustituyendo, bien los átomos de Ni bien los de Ti, afecta a la transformación martensítica así como a la aparición de la fase R. A continuación se hace un breve resumen de algunas de las múltiples posibilidades que se pueden encontrar en la bibliografía.



**Figura 13.** Influencia de la temperatura de  $M_s$  en función de la concentración relativa de Ni y Ti en el sistema Ni-Ti [Lar98].

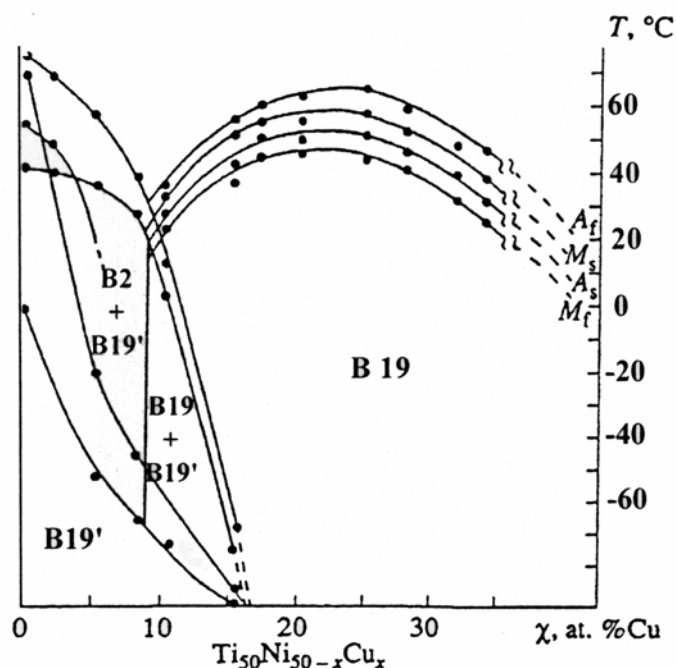
**Hf:** La adición de Hf por Ti hace que la transformación martensítica se produzca a temperaturas mayores, haciéndose notable el efecto cuando la concentración de éste es elevada ( $> 8$  % at.), llegando a sobrepasar los  $300$  °C de  $M_s$  con la substitución del 20 % at. [Ang95]

**Zr:** La adición de este elemento por átomos de Ti reporta resultados muy semejantes a los obtenidos con el Hf por lo que respecta a los valores de la variación de temperatura por % at. de Zr. [Hsi98]

**Mn:** Aunque los primeros trabajos parecían mostrar que la adición de Mn, no afectaba a las temperaturas de transformación, parece claro que substituyendo por átomos de Ni y Ti por igual, se consigue un importante descenso de las temperaturas de transformación (a un ritmo incluso superior a  $60$  °C/% at. Mn) [Hui91, Tót91]

**Cu:** La baja concentración de Cu provoca un descenso inicial de las temperaturas de transformación [Lob97]. Mayores cantidades de este elemento provoca oscilaciones en el comportamiento de las temperaturas de transformación como se muestra en la

figura 14 [Sat01]. Asimismo, la adición de Cu a costa del Ni por encima del 10 % at. provoca la aparición de una fase martensítica nueva (B19) adicional a la B19' a temperaturas más altas que aquélla, como se puede observar en la figura 14. Cuando la cantidad de cobre excede del 15 % at., generalmente sólo se habla de la existencia de la fase B19.



**Figura 14.** Representación de la temperatura de transformación  $M_s$  en función del contenido de Cu sustituyendo Ni en el sistema Ni-Ti [Sat01].

**Pd, Pt, Au:** Hasta la fecha el sistema ternario con Pd se ha estudiado con más profundidad que los otros dos. La sustitución de 0, 20, 30, 35, 40, 45, 50 % at. de Pd por Ni provoca el aumento considerable de las temperaturas de transformación ( $M_s = 85, 110, 230, 310, 380, 455, 540$  °C, respectivamente) [Gol95, XuY97]. También puede presentar la doble transformación B2-B19-B19' como en el sistema Ni-Ti-Cu. Sin embargo la variación de las temperaturas de transformación sufre efectos similares en los tres sistemas (pequeñas cantidades del tercer elemento hace bajar las temperaturas de transformación primero para después aumentarlas de manera continua y pronunciada ( $M_s$  en torno a los 500 °C cuando hay un 30 % at. de Pt) [Bey95]. En cuanto al Au se obtiene una  $M_s$  de 400 °C cuando se ha sustituido el 40 % at. de Au [WuS90].



**Al:** La baja concentración de Al no provoca un efecto significativo en las temperaturas de transformación [Lob97]. Las aleaciones ternarias con aluminio muestran facilidad para la aparición de la fase R.

**Nb:** La adición de Nb a las aleaciones binarias de Ni-Ti ha estado motivada principalmente por el aumento de la histéresis, lo que supone una ventaja para algunas aplicaciones, como uniones de tubos para conducciones [Mel86]. Sin embargo esta sustitución también viene acompañada de una importante reducción de las temperaturas de transformación especialmente cuando se sustituye por Ti. Cuando la sustitución es a costa del Ni, dicho descenso es muy ligero. [Pia92]

**Cr:** La adición de este elemento baja notablemente las temperaturas de transformación a un ritmo de entre 45 y 65 °C por % at. [Hos97, Lob97].

**Co:** La adición de Co también hace descender las temperaturas de transformación aunque a ritmos alrededor de los 15-30 °C por % at. [Hos97]. La fase R se observa con facilidad en estas aleaciones [Pon95].

**Fe:** Las aleaciones Ni-Ti-Fe también muestran fase R y ha sido también estudiada de manera extensa. El ritmo de descenso de las temperaturas de transformación es de unos -50 °C/% at. Fe [Lar98].

**V:** La adición de V en cantidades pequeñas hace decrecer las temperaturas de transformación ligeramente (por endurecimiento de la solución sólida), efecto que se invierte cuando alcanzamos y sobrepasamos el 3 % at. de V [Lin99].

### **Laminado (en caliente y en frío)**

El laminado en caliente, utilizado para dar forma al material, puede influenciar de manera considerable las temperaturas de transformación. Un efecto inmediato, el endurecimiento de la fase matriz, ha sido descrito en algunos trabajos [Jea94], el cual resulta más marcado cuanto más baja sea la temperatura del proceso, es decir, cuanto más cercanas sean las condiciones al laminado en frío. Este efecto se atribuye a la creación de dislocaciones durante el procedimiento de laminado.

En la aleación cercana a la equiatómica NiTi, el laminado a temperaturas intermedias (500 - 600 °C) puede producir la aparición de la fase R, así como un doble pico en la transformación  $R \rightarrow B19'$ , según [Mor96], que se discutirá más detalladamente en el capítulo 3. Aparte de estos efectos macroscópicos, la densidad homogénea de dislocaciones es considerablemente mayor a los laminados producidos a temperaturas superiores, en ocasiones formando subestructuras celulares poligonizadas [Mor96].

El laminado en frío introduce un número importante de defectos estructurales (dislocaciones, maclas finas en la martensita, deformación de los granos originales, promoción de ciertas variantes de martensita,...) cuyo principal efecto macroscópico es reducir la temperatura  $M_s$  [Lar98].

### **Tratamientos térmicos**

Los tratamientos térmicos son básicos en la restauración y la recristalización del material. Después de algunos procesos, como tratamientos termomecánicos o laminado, los materiales pueden estar densamente poblados de defectos que pueden ser eliminados, total o parcialmente, sometiendo la aleación a una alta temperatura durante un espacio de tiempo determinado. La eliminación de estos defectos produce el efecto inverso a la producción de los mismos. Así, la eliminación de las dislocaciones del laminado en frío provoca un aumento de las temperaturas de transformación [Lar98]. Sin embargo, estos tratamientos pueden provocar la aparición de precipitados, lo que puede hacer mover las temperaturas hacia valores mayores o menores (según la composición y el tipo de envejecimiento realizado) o modificar las propiedades mecánicas del material [Sab82].

En el caso de los materiales inicialmente amorfos, los tratamientos iniciales de cristalización son imprescindibles para obtener aleaciones con la transformación martensítica y, por tanto, el efecto memoria de forma. Sin embargo, la manera de hacerlo (temperatura y tiempo respecto a la temperatura de cristalización) pueden conducir a diferentes microestructuras y, por tanto, a distintos comportamientos en la transformación, como se describe en [Dal01] y en el capítulo 6 de este trabajo.

### Ciclado térmico

Habitualmente el efecto inmediato de este proceso es el endurecimiento del material. El ciclado térmico contribuye a introducir dislocaciones a través de la transformación directa e inversa, las cuales hacen disminuir  $M_s$  con el número de ciclos en caso de una aleación homogeneizada a alta temperatura, donde las dislocaciones se mueven libremente [Air84, Miy861]. En caso de que exista una distribución fina de precipitados, el cambio de temperaturas de transformación no se produce de manera tan pronunciada [Pon95], aunque hay trabajos que muestran resultados inversos [Kwa87]. Asimismo, también el ciclado térmico favorece la aparición de la fase R [Miy862].

### Impurezas

Las impurezas tales como el oxígeno, el nitrógeno y el carbono conducen a la formación de  $Ti_4Ni_2O_x$  y  $TiC_xNi_{1-x}$  que tienen como consecuencia inmediata alterar la composición de la matriz. La creación de estos compuestos tiene el efecto de disminuir las temperaturas de transformación ( $M_s$ ) de manera directa con el aumento de la cantidad de oxígeno, así como también se ha observado una disminución del tamaño de grano en aleaciones sometidas previamente a un laminado en frío [Oli97].

El efecto de las impurezas, especialmente el efecto del oxígeno, es particularmente crítico en las aleaciones fabricadas mediante la metalurgia de polvo. En estas aleaciones se puede observar una importante sensibilidad a las impurezas, las cuales hacen bajar las temperaturas de transformación y fragilizan la fase matriz. Adicionalmente, la oxidación en la superficie, así como la baja adhesión entre las partículas de polvo conducen frecuentemente a una fractura intergranular.

### Dislocaciones

Ya se ha mencionado anteriormente algunos efectos de las dislocaciones cuando son producidas mediante algún proceso de los previamente explicados. Simplemente vale la pena mencionar en este subapartado que en [Miy862] se señala que las estructuras internas influyen los esfuerzos críticos de deslizamiento  $\sigma_M$  y  $\sigma_T$ . El primero es el esfuerzo necesario para el movimiento de las juntas de macla o las interfases de las variantes de martensita, mientras que  $\sigma_T$  es el esfuerzo necesario para iniciar la fase R. Estos valores son hasta tres veces mayores en una aleación con un alto

contenido de dislocaciones que en otra con una fuerte precipitación, lo que induce a pensar que el efecto de las dislocaciones en el impedimento del movimiento de las interfases dentro de la martensita y la fase R es mucho mayor que en el caso de los precipitados.

### **Tamaño de los precipitados**

No está claro el efecto de los precipitados en las temperaturas de transformación y si juegan a favor o en contra de la  $M_s$  dependiendo de su efecto sobre  $T_0$  (cambio de composición) y/o sobre el endurecimiento de la matriz [Hor01]

### **Tamaño de grano/afinadores de grano**

El tamaño de grano también tiene su papel en las temperaturas de transformación. Diversos procesos que hacen disminuir el tamaño de grano, como la temperatura de templado, el ritmo de enfriamiento en las aleaciones obtenidas por solidificación rápida, la tasa de impurezas, los tratamientos termomecánicos,... nos muestran la tendencia a la disminución de la temperatura  $M_s$ .

Asimismo, adiciones de algunos elementos actúan de afinadores de grano. El boro, por ejemplo, aumenta la ductilidad y ayuda a disminuir el tamaño de grano (actúa de ralentizador del crecimiento del mismo) sin cambiar las propiedades de memoria de forma en una aleación de NiTiPd [Yan93].

## **7 Solidificación rápida por el método de *melt-spinning***

### **7.1 Introducción**

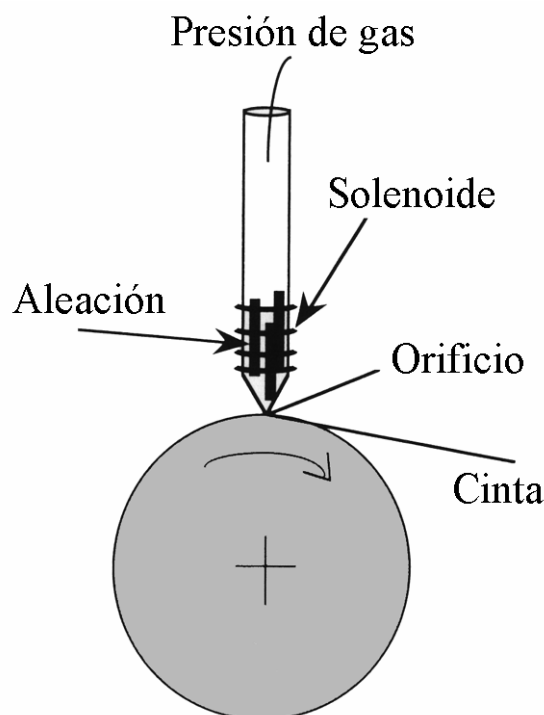
A pesar de que las técnicas de solidificación rápida datan de casi 40 años, su aplicación a las aleaciones con memoria de forma sólo se remonta a algo menos de una década. Aunque el término de solidificación rápida es bastante impreciso, de manera arbitraria se considera que un fenómeno es de solidificación rápida cuando el descenso de la temperatura asciende a valores superiores a  $10^2$  K/s, siendo habitual que dicho parámetro sea cercano a los  $10^5$  K/s. Una de las técnicas comprendidas en este grupo es

la conocida como *melt-spinning*, método utilizado para la fabricación de las aleaciones en forma de cintas que se estudian en este trabajo.

## 7.2 Planar flow casting (*melt-spinning*). Proceso de solidificación

Las aleaciones que se procesan mediante solidificación rápida por la técnica de *melt-spinning* suelen ser fragmentos de lingotes masivos de la composición deseada, a menudo elaborados previamente mediante técnicas convencionales o, en ocasiones, metalurgia en polvo.

Estas porciones de material son introducidas en un tubo de cuarzo (figura 15) en cuyo extremo cónico se ha realizado un orificio o ranura de dimensiones determinadas. La abertura está localizada justo sobre una rueda metálica de radio conocido a una distancia establecida. La aleación se funde mediante inducción de alta frecuencia por



**Figura 15.** Esquema del dispositivo de fabricación de cintas mediante solidificación rápida conocido como *melt-spinning*.

medio de un solenoide que envuelve al tubo de cuarzo. Una vez fundida la aleación y alcanzada la temperatura deseada, la mezcla se expulsa a través de la boquilla gracias a la presión ejercida por un gas inerte. El contacto con la rueda en rotación provoca la solidificación casi instantánea del metal fundido, así como importantes esfuerzos de cizalla. Si el orificio en el extremo del tubo de cuarzo es de forma rectangular la variante se conoce como *planar flow casting*, facilitando así el procedimiento de manufactura del material en forma de largas cintas.

Esta técnica resulta especialmente beneficiosa para aleaciones Ni-Ti ya que son muy duras y mediante este método, no sólo se reduce el tiempo de fabricación de la muestra, sino que también disminuye el número de etapas típicas del proceso de fabricación de aleaciones en forma de láminas delgadas mediante las técnicas convencionales. El resultado final es la obtención de cintas delgadas y regulares aptas para potenciales aplicaciones industriales.

### **7.3 Parámetros en el proceso de fabricación y calidad de la cinta**

El proceso de solidificación de las cintas puede ser sumamente sensible a pequeñas variaciones de alguno de los numerosos parámetros existentes durante el desarrollo del mismo. Factores como la velocidad de la rueda, la temperatura del metal fundido expulsado, el grosor de la boquilla o la presión de eyección afectan a la viscosidad del fluido y al grosor de la cinta. Otras variables como el material de la rueda, su temperatura, y la distancia entre ésta y el orificio de salida influyen en la adhesión y calidad de la cinta. Los análisis químicos de las cintas no reflejan composiciones muy diferentes a las del material masivo [INC99].

Con la finalidad de obtener cintas anchas y de buena calidad, es decir, un material no demasiado frágil con una superficie suave y sin agujeros o grietas, se ha de optimizar la combinación de todos estos factores en función de las aleaciones deseadas. La idea es evitar lo dos tipos de porosidad que se han observado:

- 1) agujeros micrométricos causados por la formación de microburbujas de gas durante la solidificación, dependiendo de la viscosidad del gas y del metal fundido.
- 2) grandes poros debidos al desgarro de la cinta de la superficie de la rueda, que puede ser favorecido por una falta de buenas propiedades mecánicas de la aleación o la fuerza de adhesión de la superficie del disco. Este defecto puede ser minimizado aumentando el diámetro de la rueda.

Para algunas composiciones, como el Ni-Ti, es particularmente difícil obtener cintas que no sean muy frágiles o simplemente pequeños fragmentos o "polvo". Asimismo la amorfización total o parcial de las cintas (obtenidas en composiciones  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  y  $\text{Ti}_{34}\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{16}$ ) trae como consecuencia una calidad excelente en el resultado final (especialmente en la suavidad de la superficie y la ductilidad de las cintas). La adición de Zr en  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  o Re en  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  mejora la ductilidad y la suavidad de la superficie, aunque también disminuye  $M_s$  como efecto secundario [INC99].

El sobrecalentamiento del metal fundido es uno de los principales factores y uno de los parámetros más sensibles que afectan a la calidad de las cintas y su subsecuente comportamiento mecánico, posiblemente debido a la variación de la viscosidad del fluido en función de la temperatura.

Sin embargo hay numerosos factores adicionales que pueden tener su mayor o menor contribución a la obtención de resultados finales diferentes. Por ejemplo, la velocidad de la rueda controla el espesor de la cinta, mientras que su temperatura y material pueden variar la adherencia y la conductividad térmica al material fundido; la distancia entre el orificio y la rueda influye en la producción de burbujas y en la uniformidad del producto; las dimensiones del orificio y la presión de eyección pueden cambiar el flujo del metal fundido; el tipo de gas utilizado introduce impurezas en el material,....

#### **7.4 Algunas características de las cintas fabricadas mediante melt-spinning**

Conviene mencionar algunas propiedades comunes a las aleaciones producidas mediante *melt-spinning*.

Así por ejemplo, es habitual observar que las aleaciones fabricadas mediante este método tienen unas temperaturas de transformación más bajas [Zhu93, Mat94] e histéresis más elevadas que las correspondientes aleaciones convencionales [Dut97]. Además la reducción del tamaño de grano (y el consiguiente descenso de las temperaturas de transformación) a medida que se incrementa el ritmo de enfriamiento, ha sido comprobado en diversos trabajos [Dut99]. Por lo que respecta a las propiedades mecánicas existen algunos trabajos que apuntan mejoras en el amortiguamiento en la fase martensítica, la superelasticidad en la austenita, el módulo de Young y el límite elástico [Fur93]. Sin embargo también hay trabajos que apuntan a una disminución del carácter termoelástico y el efecto memoria [Zhu93], mientras que otros señalan la tendencia contraria [Nam90].

También se ha comprobado que la homogeneidad en la composición se incrementa con el ritmo de enfriamiento, así como la extensión de la solubilidad y los rangos de homogeneidad de las fases de equilibrio. Por otra parte pueden producirse fases cristalinas metaestables no presentes en el equilibrio [Ega98].

Una caracterización más detallada de materiales fabricados mediante esta técnica se podrá ver en posteriores capítulos de este trabajo.

## **Referencias**

- [Ahl74] Ahlers M. *On the stability of the martensite in  $\beta$ -Cu-Zn alloys*. Scripta Metallurgica **8**, 213-216 (1974)



- [Ahl86] Ahlers M. *Martensite and equilibrium in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys*. Progress in Materials Science **30**, 135-186 (1986)
- [Air84] Airoidi G., Bellini G. and Di Francesco C. *Transformation cycling in NiTi alloys*. Journal of Physics F: Metals Physics **14**, 1983-1987 (1984)
- [Ang95] Angst D .R., Thoma P. E. and Kao M. Y. *The effect of hafnium content on the transformation temperatures of  $Ni_{49}Ti_{51-x}Hf_x$  shape memory alloys*. Journal de Physique **IV-C8**, 747-752 (1995)
- [Bey95] Beyer J. and Mulder J.H. *Recent developments in high temperature shape memory alloys*. Materials Research Society Symposium Proceedings **360**, 443-454 (1995)
- [Cal97] Callister W.D., *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Editorial Reverté, (1997)
- [Cha95] Chandrasekaran M., Cesari E., Wolska J., Hurtado I., Stalmans R. and Dutkiewicz J. *Stabilization of martensite in copper based shape memory alloys*. Journal de Physique **IV-C2**, 143-152 (1995)
- [Chr94] Christian J.W. *Crystallographic theories, interface structures, and transformation mechanisms*. Metallurgical and Materials Transactions **25A**, 1821-1839 (1994)
- [Cin95] Cingoliani E., Ahlers M. and Sade M. *The two way shape memory effect in Cu-Zn-Al single crystals: role of dislocations and stabilization*. Acta Metallurgica et Materialia **43**, 2451-2461 (1995)
- [Coh79] Cohen M., Olson G.B. and Clapp P.C. *On the classification of displacive phase transformations*. Proceedings of the international conference on martensitic transformations ICOMAT 1979, Massachusetts Institute of Technology, 1-11 (1979).

- [Dal01] Dalle F., Kolomytsev V., Ochin P. and Portier R. *Melt-spun ribbons of Ti-Hf-Ni-Re shape memory alloys: annealing above crystallization temperature*. Scripta Materialia **44**, 929-934 (2001)
- [Dut97] Dutkiewicz J., Morgiel J., Czeppe T. and Cesari E. *Martensitic transformation in CuAlMn and CuAlNi melt spun ribbons*. Journal de Physique **IV-C5**, 167-172 (1997)
- [Dut99] Dutkiewicz J., Czeppe T. and Morgiel J. *Effect of titanium on structure and martensitic transformation in rapidly solidified Cu-Al-Ni-Mn-Ti alloys*. Materials Science and Engineering **A273-275**, 703-707 (1999)
- [Ega98] Egami T. and Johnson W.L. *Introduction and background*, en Elements of Rapid Solidification, Ed. M.A. Otooni, Springer Series in Materials Science, 1-21 (1998)
- [Fur93] Furuya Y., Matsumoto M. and Matsumoto T. *Mechanical properties and microstructure of rapidly solidified Ti-Ni-Cu alloy*. Proceedings of ICOMAT-92, Monterey Institute for Advanced Studies, Monterey-California (USA), 905-909 (1993)
- [Gol95] Golderg D., Xu Y., Murakawi Y., Otsuka K., Ueki T. and Horikawa H. *High temperature shape memory effect in Ti<sub>50</sub>Pd<sub>50-x</sub>Ni<sub>x</sub> (X=10,15,20) alloys*. Materials Letters **22**, 241-248 (1995)
- [Gui901] Guilemany J.M. and Gil F.J. *The relationship between chemical composition and transformation temperatures,  $M_s$  and  $A_s$ , in polycrystals and single crystals of Cu-Zn-Al shape-memory alloys*. Thermochemica Acta **167**, 129-138 (1990).

- [Gui902] Guilemany J.M. and Gil F.J. *The relationship between the stress to induce martensitic transformation and chemical composition in Cu-Zn-Al shape memory single crystals*. Journal of Materials Science Letters **9**, 1241-1242 (1990)
- [Har95] Hara T., Ohba T. and Otsuka K., *Structural study of the R-phase in Ti-Ni alloy by the Rietveld method*, Journal de Physique **IV-C2**, 641-645 (1995)
- [Hon86] Honma T. *The effect of aging on the spontaneous shape change and the all-round shape memory effect in Ni-rich TiNi alloy*. Proceedings of The International Conference on Martensitic Transformations, The Japan Institute of Metals, 709-716 (1986)
- [Hor01] Horubogen E., Mertinger V. and Wurzel D. *Microestructure and tensile properties of two binary NiTi-alloys*. Scripta Materialia **44**, 171-178 (2001)
- [Hos97] Hosoda H., Fukul T., Inoue K., Mishima Y. and Suzuki T. *Change of  $M_s$  temperatures and its correlation to atomic configurations of offstoichiometric NiTi-Cr and NiTi-Co alloys*. Materials Research Society Symposium Proceedings **459**, 287-293 (1997)
- [Hsi98] Hsieh S.F. and Wu S.K. *A study on ternary Ti-rich TiNiZr shape memory alloys*. Materials Characterization **41**, 151-162 (1998)
- [Hui91] Huisman-Kleinherenbrink P.M., Jian Y. and Beyer J. *Influence of manganese on the transformation temperatures of Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> shape memory alloys*. Materials Letters **11**, 145-150 (1991)
- [INC99] INCO-COPERNICUS project IC15-CT96-0704. Final report (1999)
- [Jea94] Jean R.D. and Tsai J.C. *Effects of hot working on the martensitic transformation of Ni-Ti alloy*. Scripta Metallurgica et Materialia **30**, 1027-1030 (1994)

- [Kwa87] Kwarciak J., Lekston Z., Morawiec H. *Effect of thermal cycling and  $Ti_2Ni$  precipitation on the stability of the Ni-Ti alloys*. Journal of Materials Science **22**, 2341-2345 (1987)
- [Lar98] Larnicol M., *Thèse de Doctorat*, Université Paris XI Orsay (1998)
- [Lin91] Lin H.C, Wu S.K., Chou T.S. and H.P. Kao. *The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy*. Acta Metallurgica et Materialia **39**, 2069-2080 (1991)
- [Liu97] Liu Y., Chen X. and McCormick P.G. *Effect of low temperature ageing on the transformation behaviour of near-equiatomic NiTi*. Journal of Materials Science **32**, 5979-5984 (1997)
- [Lin99] Lin H.C., Lin K.M., Chang S.K. and Lin C.S. *A study of NiTiV ternary shape memory alloys*. Journal of Alloys and Compounds **284**, 213-217 (1999)
- [Liu991] Liu Y., Liu Y. and Van Humbeeck J. *Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi*. Acta materialia **47**, 199-209 (1999)
- [Liu992] Liu Y., *Mechanical stabilization of martensite due to cold deformation*. Materials Science and Engineering **A273-275**, 668-672 (1999)
- [Lob97] Lobodyuk V.A. and Mcdyuck M.M. *Characteristics of the martensitic transformation in the low-alloyed Ti-Ni alloys*. Metallurgical Physics and Advances Technologies **16**, 493- 503 (1997)
- [Mat94] Matsumoto M., Shindo D., Furuya Y., Aoki K. and Masumoto T. *Phase transformation of rapidly solidified Ti-Pd-Ni alloy*. Advanced Materials '93 V /B: Shape Memory Materials and Hydrides, Transactions of the Materials Research Society of Japan (**18B**), 1037-1040 (1994)

- [McC94] McCormick P.G. and Liu Y. *Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi. -II. Effect of transformation cycling.* Acta Metallurgica et Materialia **42**, 2407-2413 (1994)
- [Mel86] Melton K.N., Simpson J. and Duerig T.W. *A new wide hysteresis NiTi based shape memory alloy and its application*, Proceedings of The International Conference on Martensitic Transformations, The Japan Institute of Metals, 1053-1058 (1986)
- [Miy861] Miyazaki S., Igo Y. and Otsuka K. *Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni alloys.* Acta Metallurgica **34**, 2045-2051 (1986)
- [Miy862] Miyazaki S. and Otsuka K. *Deformation and transition behavior associated with the R-phase in Ti-Ni alloys.* Metallurgical Transactions **17A**, 53-63 (1986)
- [Mob90] Moberly W.J. and Melton K.N. *Ni-Ti-Cu shape memory alloys* en Engineering aspects of shape memory alloys, Ed. T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel y C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., 46-57 (1990)
- [Mor96] Morawiec H., Stróz D., Goryczka T. and Chrobak D. *Two-stage martensitic transformation in a deformed and annealed NiTi alloy.* Scripta Materialia **35**, 485-490 (1996)
- [Nag94] Nagarajan R. and Chattopadhyay K. *Intermetallic Ti<sub>2</sub>Ni/TiNi nanocomposite by rapid solidification.* Acta Materialia **42**, 947-958 (1994)
- [Nam90] Nam T.H., Saburi T., Nakata Y. and Shimizu K. *Shape memory characteristics and lattice deformation in Ni-Ti-Cu alloys.* Materials Transactions JIM **31**, 1050-1056 (1990)

- [Nis78] Nishiyama Z., *Martensitic Transformation*, Ed. M. Fine, M. Meshi y C. Wayman, Academic Press, 1978
- [Nis86] Nishida M., Wayman C.M. and Honma T. *Precipitation processes in near equiatomic TiNi shape memory alloys*. Metallurgical Transactions **A17**, 1505-1515 (1986)
- [Oht01] Ohta T. *Theory of rubber-like elasticity in shape memory alloys*. Materials Science and Engineering **A313**, 57-65 (2001)
- [Oli97] Olier P., Barcelo F., Bechade J.L., Brachet J.C., Lefevre E. and Guenin G. *Effects of impurities content (oxygen, carbon, nitrogen) on microstructure and phase transformation temperatures of near equiatomic TiNi shape memory alloys*. Journal of Physique **IV-C5**, 143-48 (1997)
- [Ort88] Ortin J. and Planes A. *Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations*. Acta metallurgica **36**, 1873-1889 (1988)
- [Ots98] Otsuka K. and Wayman C.M. *Mechanism of shape memory effect and superelasticity*, en Shape Memory Materials – Capítulo 2 -, Ed. K. Otsuka. y C.M. Wayman, Cambridge University Press, 27-48 (1998)
- [Per84] Perkins J. and Sponholz R.O. *Stress-induced martensitic transformation cycling and two-way shape memory training in Cu-Zn-Al alloys*. Metallurgical Transactions **15A**, 313-321 (1984)
- [Per98] Perez-Saez R.B., *Tesis Doctoral*, Euskal Herriko Unibertsitatea (1998)
- [Pia92] Piao M., Miyazaki S., Otsuka K. and Nishida N. *Effects of Nb addition on the microstructure of Ti-Ni alloys*. Materials Transactions JIM **32 (4)**, 337-345 (1992)

- [Pia93] Piao M., Otsuka K., Miyazaki S. and Horikawa H. *Mechanism of the As temperature increase by pre-deformation in thermoelastic alloys*. Materials Transactions JIM **34**, 919-929 (1993)
- [Pon92] Pons J, *Tesis Doctoral*, Universitat de les Illes Balears (1992)
- [Pon95] Pons J., Jordan L., Morniroli J. P. and Portier R. *Study of dislocations generated by thermal cycling in Ni-Ti-Co shape memory alloys*. Journal de Physique **IV-C2**, 293-298 (1995)
- [Rap88] Rapacioli R., Torra V. and Cesari E. *Two way memory effect due to stabilized martensite*. Scripta Metallurgica **22**, 261-264 (1988)
- [Ren97] Ren X. and Otsuka K. *Origin of rubber-like behaviour in metal alloys*. Nature **389**, 579-582 (1997)
- [Ren01] Ren X., Miura N., Zhang J., Otsuka K., Tanaka K., Koiwa M., Suzuki T., Chumlyakov Y.I. and Asai M. *A comparative study of elastic constants of Ti-Ni-based alloys prior to martensitic transformation*. Materials Science and Engineering **A313**, 196-206 (2001)
- [Rio97] Ríos-Jara D. and Guénin G. *On the characterization and origin of the dislocations associated with the two way memory effect in Cu-Zn-Al thermoelastic alloys. I. Quantitative analysis of the dislocations*. Acta Metallurgica **35**, 109-119 (1987)
- [Sab82] Saburi T., Tatsumi T. and Nenno S. *Effects of heat treatment on mechanical behavior of Ti-Ni alloys*. Journal de Physique **C4**, 261-266, (1982)
- [Sab93] Saburi T. *Ti-Ni shape memory alloys and martensitic transformations*. Proceedings of ICOMAT-92, Monterey Institute for Advanced Studies, Monterey-California (USA), 857-868 (1993)

- [Sad88] Sade M. and Hornbogen E. *Thermo-mechanical and pseudoelastic fatigue of a polycrystalline CuZn24Al3 alloy*. Zeitschrift fur Metallkunde **79**, 678-683 (1988)
- [San71] Sandrock G.D., Perkins A.J. and Hehemann R.F. *The premartensitic instability in near-equiatomic TiNi*. Metallurgical Transactions **2**, 2769-2781 (1971)
- [Sat01] Satto C., Ledda A., Potapov P., Janssens J.F. and Schryvers D. *Phase transformations and precipitation in amorphous Ti50Ni25Cu25 ribbons*. Intermetallics **9**, 395-401 (2001)
- [Tót91] Tóth L. and Beyer J. *Structure of a new orthorhombic phase in NiTi-Mn shape memory alloys*. Scripta Metallurgica et Materialia **25**, 425-430 (1991)
- [Way83] Wayman C.M., *Phase transformations, nondiffusive*, en Physical Metallurgy (3ª edición) - Capítulo 15 -, Ed. R.W Cahn y P. Haasen, Elsevier Science Publishers BV, 1031-1074 (1983)
- [Way90] Wayman C.M. and Duerig T.W. *An introduction to martensite and shape memory* en Engineering aspects of shape memory alloys, Ed. T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel y C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., 3-20 (1990)
- [Wol93] Wollants P., Roos J. R. and Delaey L. *Thermally-and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics*. Progress in Materials Science **37**, 227-288 (1993)
- [WuS90] Wu S.K. and Lo Y.C. *The effects of thermal ageing on a Ti<sub>50</sub>Ni<sub>10</sub>Au<sub>40</sub> alloy*. Materials Science Forum **56-58**, 619-624 (1990)



- 
- [XuY97] Xu Y., Shimizu S., Suzuki Y., Otsuka K., Ueki T. and Mitose K. *Recovery and recrystallization processes in TiPd-Ni high-temperature shape memory alloys*. Acta materialia **45**, 1503-1511 (1997)
- [Yan93] Yang W.S. and Mikkola D.E. *Ductilization of Ti-Ni-Pd shape memory alloys with boron additions*. Scripta Metallurgica et Materialia **28**, 161-165 (1993)
- [Zhu93] Zhu J. H., Dunne D. P., Delamore G. W. and Kennon N. F. *Transformations behaviour and shape memory effects in melt spun Ni-Al alloys*. Proceedings of ICOMAT-92, Monterey Institute for Advanced Studies, Monterey-California (USA), 911-915 (1993)

## 2.- SISTEMAS EXPERIMENTALES UTILIZADOS

### 1 Calorimetría Diferencial de Barrido

#### 1.1 Introducción

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica en la que se sigue la evolución del flujo de calor intercambiado entre la muestra y el sistema detector del calorímetro en función de la temperatura (o el tiempo) mientras la temperatura de la muestra, la cual suele estar en una atmósfera controlada, está habitualmente programada mediante rampas térmicas, aunque también pueden efectuarse medidas a temperatura constante. La detección se realiza mediante un montaje diferencial entre la muestra y una referencia inerte.

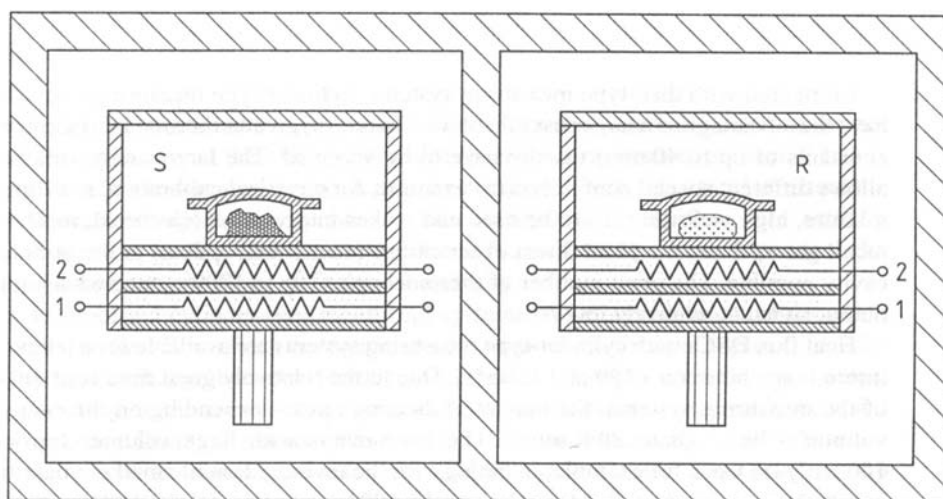
Con esta técnica es posible determinar la temperatura a la cual se producen algunos procesos experimentados por diversos materiales, como transiciones de fase y reacciones químicas, así como el flujo de calor asociado, bien sea éste exotérmico o endotérmico. En particular, es posible hallar las temperaturas de las transformaciones martensíticas y el cambio de entalpía asociada a la transformación de fase, al ser ésta de primer orden.

#### 1.2 DSC de compensación de potencia. DSC-7 de Perkin-Elmer

Básicamente se pueden dividir los tipos de DSC comerciales en dos grupos: los DTA o DSC convencionales y los DSC de compensación de potencia. Aunque el aspecto externo entre ambos puede ser similar, la filosofía de trabajo es claramente diferente. El tipo de aparato utilizado en la mayoría de los termogramas que aparecen en esta presentación, o cuyos resultados son referidos, pertenece al segundo grupo.

Concretamente el modelo empleado en el laboratorio de Física de Materials de la U.I.B. es el DSC-7 de Perkin-Elmer.

En los calorímetros diferenciales de compensación de potencia la muestra y la referencia se mantienen a la misma temperatura ( $\Delta T = T_s - T_r = 0$ , donde  $T_s$  es la temperatura de la muestra y  $T_r$  la de la referencia) durante todo el programa. El ajuste continuo y automático de la temperatura se realiza mediante unos pequeños elementos calefactores (“hornos”), cada uno de los cuales contiene una resistencia calefactora de platino, que aporta energía térmica mediante efecto Joule y un sensor de temperatura también de platino. Tanto los calefactores como los sensores están envueltos en un bloque a temperatura constante y situados bajo los crisoles de la muestra y la referencia (figura 1).



**Figura 1.** Dibujo esquemático de un DSC de compensación de potencia, donde S señala el compartimento para la muestra y R el de la referencia. Los números 1 y 2 indican las resistencias de platino que miden la temperatura y suministran la potencia calefactora.

Durante el calentamiento, los dos calefactores proporcionan la misma potencia, produciendo así el cambio de temperatura correspondiente a la rampa inicial programada. En caso de producirse una diferencia de las temperaturas medidas en el horno de la muestra y de la referencia, ésta se compensa casi inmediatamente mediante un circuito de control que intenta igualar el flujo de calor incrementando o disminuyendo la potencia calefactora. Dicha potencia es proporcional a la diferencia de temperatura remanente y se registra en función de la temperatura de referencia o el tiempo, visualizándose como una desviación de la línea de base. Finalmente la integral

en el tiempo sobre la potencia de compensación ( $W$ ) es proporcional al calor absorbido o desarrollado por la muestra, por lo que ( $\int W dt$ ) está relacionado con el calor de la reacción o transformación. Estas desviaciones de la línea de base, tanto en la dirección exotérmica como endotérmica, dependen de la mayor o menor energía que se ha tenido que suministrar a la muestra respecto a la referencia. El criterio seguido en todos los termogramas, a menos que se indique lo contrario, es que los picos hacia arriba están asociados a procesos endotérmicos.

El rango de temperaturas de uso del calorímetro, sin utilizar el sistema de refrigeración exterior, es de 25 °C a 730 °C, alcanzando un límite inferior de -50 °C, aproximadamente, cuando se utiliza éste. Las rampas de temperatura seleccionables están comprendidas entre los 0.1 y los 200 °C/min en intervalos de 0.1 °C/min, aunque en la práctica totalidad de nuestros experimentos se han utilizado rampas de 10 °C/min, tanto para el calentamiento como para el enfriamiento. El ritmo de variación de la temperatura en los enfriamientos también afecta a las temperaturas mínimas a las cuales el aparato puede llegar a controlar, siendo éstas alrededor de los 50 °C (-40 °C con el sistema de refrigeración) para rampas de 10 °C/min o 170 °C para 100 °C/min. El microprocesador con el que opera el calorímetro permite una precisión en el control de la temperatura de  $\pm 0.1$  °C. Un flujo continuo de nitrógeno gaseoso (entre 25 y 30 ml/min) se inyecta a las celdas donde se aloja la muestra con la finalidad de disminuir la humedad del ambiente en la atmósfera de trabajo y atenuar los efectos de la condensación.

### **1.3 Calibración**

A la hora de realizar experimentos cuantitativos es necesario hacer una calibración en el rango de temperaturas de trabajo cada vez que se produzca un cambio que pueda alterar la respuesta del calorímetro. Esto incluye situaciones como variaciones en el gas de purgado o el flujo del mismo, cambios en las rampas de temperatura en nuestros experimentos o situaciones singulares, como el cambio de la celda del aparato. En los instrumentos comerciales la calibración que puede hacer el usuario es relativamente sencilla. Se suele realizar un experimento de calentamiento con

un material patrón (por ejemplo indio) en un rango de temperaturas en torno al punto de fusión y con los valores del calorímetro que vienen de fábrica. El cruce de la tangente de la máxima pendiente con la línea de base nos indica la temperatura de fusión registrada en el experimento y ésta se compara con la esperada, así como también se compara el calor de fusión calculado a partir del termograma con el valor teórico. Estos valores se introducen en el software, el cual hará los ajustes pertinentes cada vez que realicemos una medida con el calorímetro.

También se deberán tener en cuenta otros factores que pueden alterar, en mayor o menor medida, nuestra calibración. Cuando realizamos medidas, parámetros adicionales como la conductividad térmica, capacidad calorífica, masa y estructura (hoja, polvo, granulada,...) de la muestra o la resistencia térmica entre la muestra y el sensor de temperatura, la cantidad de calor de la transformación y las variaciones en la simetría entre la muestra y la referencia también pueden alterar nuestros registros.

#### 1.4 La transformación martensítica en el DSC

Cuando estudiamos una transformación de primer orden cualquiera y, en particular, la transformación martensítica, es posible calcular el cambio de entropía de la transformación, así como la fracción de material transformado  $x(T)$  (especialmente útil para visualizar la histéresis del material), únicamente a partir de los termogramas obtenidos mediante el DSC. Para ello calculamos el cambio de entropía asociada a la transformación mediante los parámetros obtenidos del calorímetro:

$$\Delta S(T) = \int_{\text{inicio}}^T \frac{\delta Q}{dt} \left| \frac{dT}{dt} \right|^{-1} \frac{dT}{T} \quad (1)$$

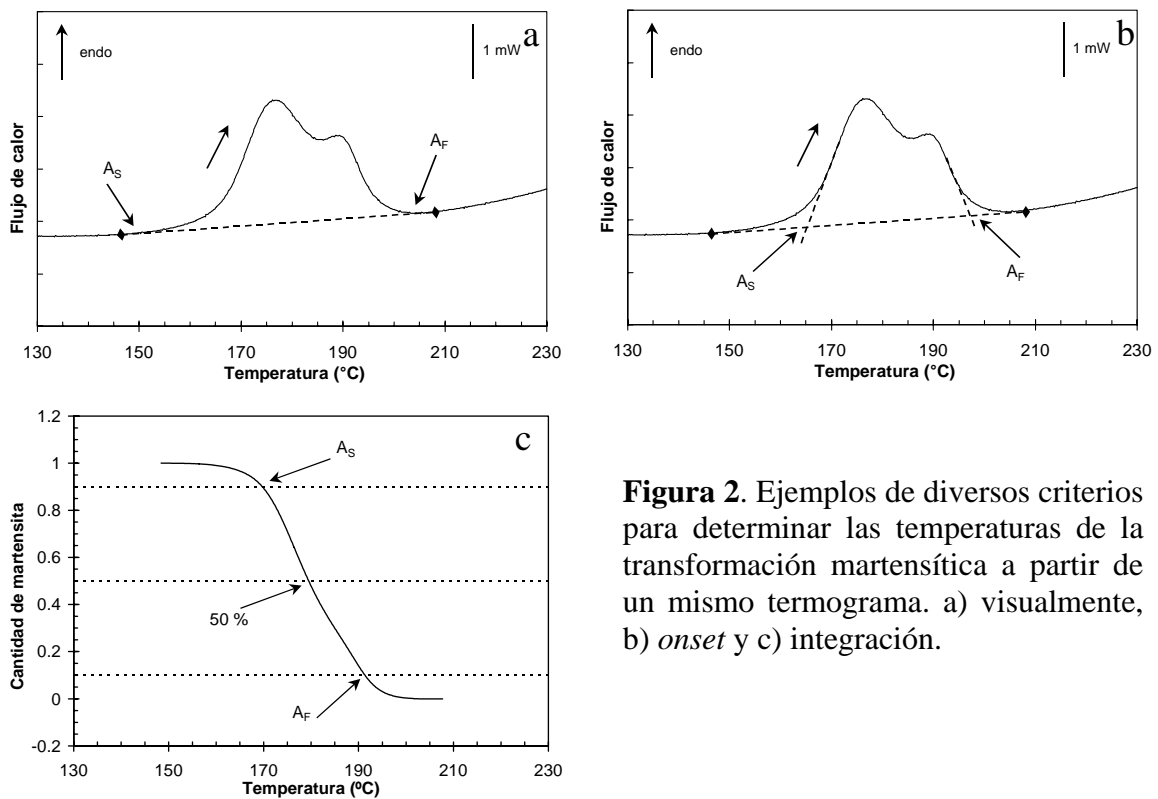
donde  $Q$  es el calor intercambiado en la transformación y  $\left| \frac{dT}{dt} \right|$  la velocidad de calentamiento o enfriamiento. Suponiendo que  $\Delta S(T)$  es proporcional a la cantidad de material transformado  $x(T)$  podemos estimar:

$$x(T) = \frac{1}{\Delta S_{\text{total}}}_{\text{inicio}} \int_{\text{inicio}}^T \frac{\delta Q}{dt} \left| \frac{dT}{dt} \right|^{-1} \frac{dT}{T} \quad (2)$$

en el que  $\Delta S_{total}$  es el cambio de entropía asociado a la toda transformación, definida como:

$$\Delta S_{total} = \int_{inicio}^{final} \frac{\delta Q}{dt} \left| \frac{dT}{dt} \right|^{-1} \frac{dT}{T} \quad (3)$$

De esta manera, mediante la ecuación 2, es posible obtener la cantidad de material transformado en función de la temperatura de manera exacta, en caso de que no haya irreversibilidades. En las transformaciones martensíticas termoelásticas las irreversibilidades no son muy elevadas, con lo que esta ecuación nos da un valor aproximado bastante bueno. También se puede utilizar la ecuación 2 para ver con claridad el ciclo de histéresis de la transformación y hallar las temperaturas de las transformaciones directa e inversa de nuestra muestra. Para este último propósito se deberá escoger alguno de los varios métodos arbitrarios (todos ellos de extendido uso) para determinar esas temperaturas de transformación mediante un DSC (figura 2):



**Figura 2.** Ejemplos de diversos criterios para determinar las temperaturas de la transformación martensítica a partir de un mismo termograma. a) visualmente, b) *onset* y c) integración.

- 1) La temperatura a la que la medida se separa de la línea de base (figura 2.a).
- 2) La temperatura a la cual se cruzan la tangente a la máxima pendiente del pico de flujo de calor con la línea de base (figura 2.b).

- 3) La temperatura a la cual se alcanza un determinado porcentaje fijo de la fracción transformada (figura 2.c)

En el presente trabajo el criterio más utilizado ha sido el último de ellos, tomando habitualmente porcentajes, a menos que se diga específicamente lo contrario, del 10 % para Ms y As y del 90 % para Mf y Af. Del mismo modo se ha determinado en varias ocasiones las temperaturas cuando la mitad del material ha transformado (50 %) o la temperatura de pico, que es el punto más alejado de la línea de base.

Otro punto a resaltar es que, a pesar de haberse utilizado la hipótesis de que la entropía es proporcional a la cantidad de material transformado, los resultados hubieran sido similares de haber empleado el cambio de entalpía en lugar del cambio de entropía, especialmente cuando los picos de los termogramas no son muy anchos, es decir, la transformación no está muy extendida en temperatura.

### **1.5 Preparación de las muestras**

Debido a la poca masa que significaría para el calorímetro un único trozo de cinta de las dimensiones del crisol del DSC, el uso de varios pedazos se considera mucho más apropiado. No obstante, es necesario emplear unos platillos de aluminio, no sólo por comodidad de manejo, sino principalmente para mejorar la conductividad térmica entre ellos. La masa de cinta empleada en el interior depende, obviamente, del número y dimensiones de los pedazos, oscilando en la mayoría de muestras medidas entre los 15 y 25 mg.

En el proceso de empaquetamiento se utiliza una cápsula de aluminio, una tapa del mismo material pero de diámetro ligeramente menor y una prensa especial, obteniendo tras el proceso de compresión las piezas totalmente compactadas. En el caso de la referencia el proceso es exactamente el mismo, pero con la diferencia de que no colocamos nada entre la cápsula y la tapa antes del prensado.

En las muestras fabricadas convencionalmente no se utilizan estos útiles de aluminio, así como tampoco se emplean los platillos como referencias vacías. Los pedazos cortados de las muestras mediante la sierra de baja velocidad se colocan directamente en el crisol correspondiente del DSC por alguna de las caras que sean más lisas.

## 2 Análisis termomecánico

El análisis termomecánico (TMA) es un término que se utiliza al realizar una medida de volumen o longitud bajo tensión o compresión en función de la temperatura. En este supuesto puede considerarse la dilatometría como caso límite de medidas de longitud en función de la temperatura, ya que la carga aplicada se minimiza hasta el punto de reducirse únicamente al contacto del sensor de posición con la muestra. Si se introducen variaciones en el esfuerzo aplicado, en función del tiempo de medida, la técnica se llama análisis mecánico dinámico (DMA). En este trabajo se pueden encontrar resultados realizados con las dos técnicas: mediante TMA y mediante DMA.

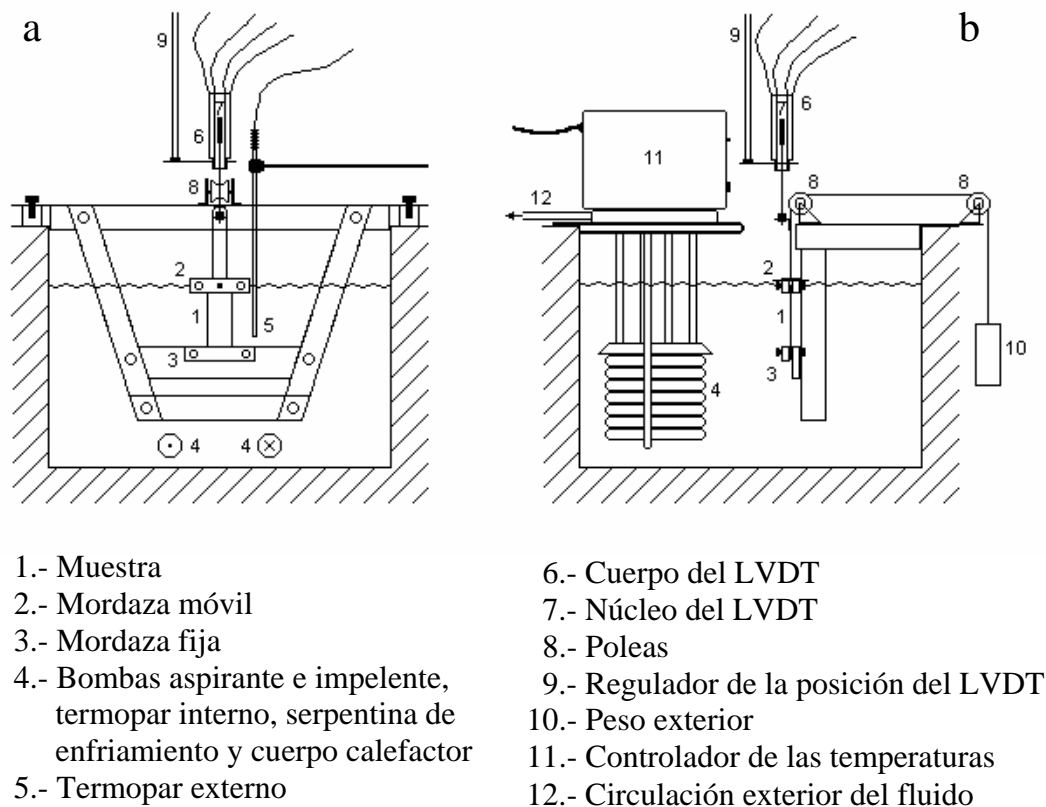
### 2.1 Ciclado termomecánico

Tanto el entrenamiento de las muestras para conseguir el efecto doble memoria de forma como el estudio del efecto memoria de forma simple mediante ciclado termomecánico (transformación inducida por temperatura bajo carga constante -tensión en nuestro caso-) se llevaron a cabo en un aparato especialmente diseñado para el trabajo con cintas delgadas, como las fabricadas mediante *melt-spinning*. La figura 3 representa el dispositivo utilizado en sendas vistas frontal y lateral.

Las rampas de temperatura se consiguen mediante el calentamiento y enfriamiento de un líquido que está en un baño termostático comercial de 12 l de capacidad. El propio baño también homogeneiza la temperatura del fluido mediante la agitación del mismo. Los fluidos que se han empleado son una disolución de dietilenglicol en agua (para uso con temperaturas más bajas), aceite de silicona (para el trabajo con temperaturas por encima de ambiente) y un tipo de aceite diseñado para



altas temperaturas (que alcanza hasta los 250 °C). El baño termostático de Haake consta de una consigna para establecer la temperatura deseada, un indicador de la temperatura del baño, la sonda de regulación Pt100, el regulador electrónico de la temperatura, la serpentina de enfriamiento, el cuerpo calefactor y las bombas aspirante e impelente independientes una de la otra y de la regulación electrónica. El rango de temperaturas de trabajo, y en particular la temperatura máxima a alcanzar, dependerá del material de los tubos de circulación exteriores así como del tipo de fluido que se use.



**Figura 3.** Esquema de a) una vista frontal y b) una vista lateral del dispositivo utilizado para el ciclado termomecánico de las cintas fabricadas mediante *melt-spinning*.

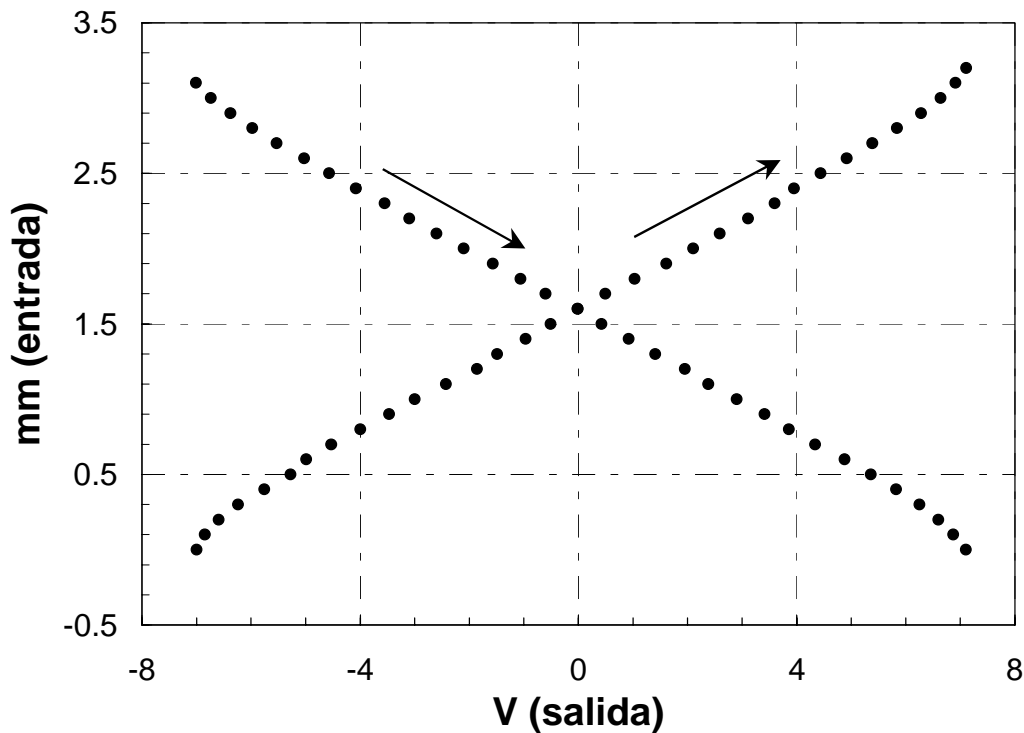
La muestra, inmersa en el fluido, está asegurada mediante dos agarres o mordazas, uno en cada extremo de la misma. El inferior está sujeto a una estructura fija, mientras que el superior se encarga de transmitir el peso de una carga mediante un hilo de nylon. Esto permite variar el valor del esfuerzo para series diferentes de una manera sencilla. El núcleo del transductor diferencial variable lineal (LVDT) también está fijo al agarre superior, registrando las variaciones de longitud que sufre la muestra cuando la temperatura del fluido se incrementa o decrece.

Para la mayoría de experimentos relacionados con el análisis termomecánico se necesitan medidas muy precisas de pequeños cambios de longitud y por ello, a menudo, se utiliza un LVDT para tal finalidad. Éste es un aparato cuyo núcleo está situado, sin rozamientos, dentro de una bobina, de manera que un cambio posicional de éste se traduce en una variación lineal en el voltaje de salida. Así conseguimos un registro de la evolución en la longitud de la muestra debido a cambios de temperatura o estructurales con una resolución del orden de  $0.01\ \mu\text{m}$ . Existen unos transductores que corrigen los cambios de longitud debido a las variaciones térmicas de la varilla llamados LVDT diferenciales, aunque no se han utilizado en nuestros experimentos. La señal producida por el cuerpo del LVDT es amplificada, después de lo cual el voltaje es legible y registrable con la amplitud y signo correctos. El dispositivo empleado en este dispositivo tiene un desplazamiento nominal de  $\pm 1\ \text{mm}$ , mientras que el error máximo del transductor es de  $\pm 1\ \%$ . Habitualmente se utilizan estos sistemas para medir distancias, desplazamientos y, con la ayuda de dispositivos adecuados, cualquier cantidad mecánica que pueda ser transformada en desplazamientos (como fuerzas, presiones, torsiones, deformaciones y vibraciones).

El MC 2A es un acondicionador de señal para transductores inductivos que puede procesar desde cantidades estáticas hasta frecuencias de  $100\ \text{Hz}$  y que necesita un voltaje DC para operar. El voltaje de salida del amplificador es de  $\pm 5\ \text{V}$ , guardando siempre la proporcionalidad con la cantidad medida por el transductor. La lectura del voltaje de salida se recoge mediante un multímetro, que a su vez envía el valor a una tarjeta de adquisición instalada en un PC.

La temperatura se mide mediante un termopar exterior situado lo más cerca posible de la muestra, ya que el del baño está bastante lejos de ella. El termopar adicional está conectado a un compensador electrónico de la punta fría del termopar. A su vez éste está conectado a un multímetro para la lectura del voltaje que sale del corrector. Una vez más el multímetro facilita la lectura a la tarjeta de adquisición del PC, que mediante un pequeño programa en BASIC permite archivar y registrar en tiempo real los valores de la temperatura y variación del voltaje del LVDT.

Para comprobar el régimen operativo y de linealidad del LVDT se realizó una calibración mediante un tornillo micrométrico. Se verificó que el rango operativo lineal del dispositivo se extendía entre los  $\pm 6$  V de salida, obteniendo valores ligeramente defectuosos fuera de ese límite, y se calculó el factor de conversión tensión de salida/cambio de elongación siendo éste de 5V/mm, como señalaba la calibración de fábrica. En la figura 4 se muestra los resultados de la calibración realizada.



**Figura 4.** Representación de la relación entrada-salida dada por el LVDT en una calibración realizada mediante un tornillo micrométrico.

## 2.2 DMA

El DMA es un desarrollo más avanzado que el análisis termomecánico, ya que en este tipo de experimentos se añaden cambios periódicos (armónicos) en el esfuerzo o deformación aplicados a la muestra. La ventaja es el enlace directo del aparato de medida con la muestra, aunque representa cierta dificultad llegar a interpretar la medida macroscópica en función del origen microscópico.

A pesar de que el dispositivo del DMA aplica un esfuerzo dependiente del tiempo, generalmente de forma armónica, éste puede ser tal que nos permita funcionar en extensión, compresión, flexión o torsión, así como trabajar en cualquiera de los modos anteriores en función de la temperatura. Las variables relevantes con las que opera el instrumento son esfuerzo, deformación, frecuencia, temperatura, tiempo y dimensiones de la muestra.

La aplicación más común de este tipo de aparatos es el testeo del comportamiento mecánico de los materiales por lo que respecta a las propiedades anelásticas (como la fricción interna) o transiciones estructurales (la transición vítrea en los polímeros es un ejemplo), ya que los materiales en el régimen elástico muestran deformaciones prácticamente independientes del tiempo para un esfuerzo dado.

Bajo determinadas condiciones la mayoría de materiales no son perfectamente elásticos ni viscosos, sino que se comportan de una forma intermedia, y es posible explicar su comportamiento mediante una combinación de las leyes que rigen el comportamiento de ambos, la ley de Hooke y la ley de Newton, respectivamente. Este régimen viscoelástico incluye el tiempo como variable. La deformación resultante de un material viscoelástico sometido a un esfuerzo sinusoidal, también será del tipo sinusoidal, aunque fuera de fase respecto al esfuerzo aplicado, debido a la disipación de energía en forma de calor o amortiguamiento. En estos casos es común definir  $\delta$  como la diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación; la tangente de esta fase ( $\tan \delta$ ) es una medida de la fricción interna. Para describir el experimento se puede definir un módulo complejo donde la componente real del módulo es la que se mantiene en fase (la parte elástica de la deformación) mientras que la parte imaginaria es la componente fuera de fase (la parte viscosa de la misma). Esta división se puede aplicar para los tres tipos de módulos: Young, cizalla y volúmico. Del mismo modo, ambas partes del módulo se pueden relacionar con diferentes contribuciones a la energía intercambiada por ciclo oscilatorio, siendo posible obtener la energía disipada en función, exclusivamente, de la componente viscosa del módulo así como de la energía elástica acumulada a partir de la componente puramente elástica. A partir de los datos principales obtenidos por el DMA, principalmente deformación y fase, muchas de las magnitudes secundarias pueden calcularse.

### 2.2.1 Instrumentos para el DMA

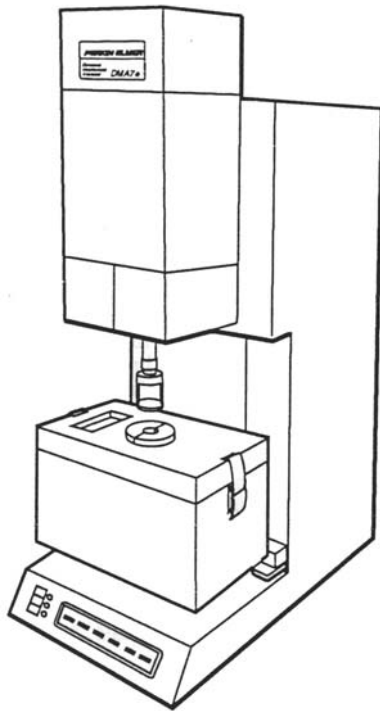
Los analizadores mecánicos dinámicos se pueden dividir en resonantes o de frecuencia definida.

Si se hace vibrar una muestra sobre un rango de frecuencias, la frecuencia de resonancia es la que produce un máximo de amplitud de vibración. Ésta a su vez se puede relacionar con el módulo de Young. En caso de que se permita a la muestra oscilar libremente, como ocurre en los DMA resonantes, entonces ésta lo hará, de manera natural, a la frecuencia de resonancia con amplitudes decrecientes exponencialmente debido a la amortiguación. El ritmo de decaimiento es una medida de cuánta amortiguación hay. El péndulo de torsión es el aparato perteneciente a esta clase más extendido en uso.

Los elementos más importantes en los DMA de frecuencia definida son el generador de la fuerza y el medidor de la deformación. Estas señales son recogidas, procesadas por un controlador y transmitidas posteriormente a un ordenador. Mediante la técnica de vibración forzada también es posible hallar la amortiguación a partir del ancho de la curva de amplitud relativa en función de la frecuencia o midiendo la “driving force” necesaria para mantener a amplitud constante de vibración a la frecuencia de resonancia (en lo que se llama técnica de vibración forzada).

### 2.2.2 Perkin Elmer DMA 7

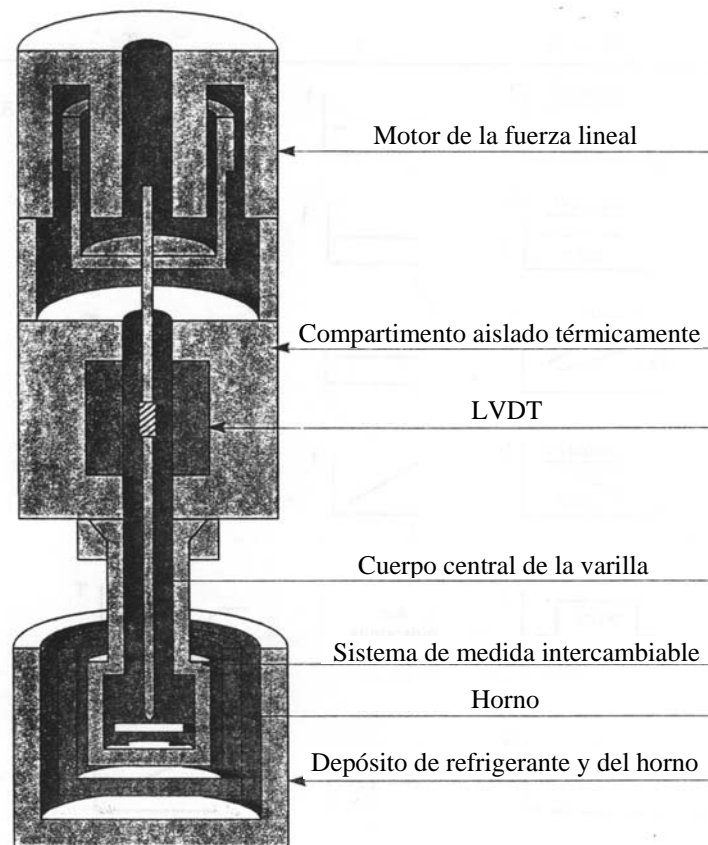
El aparato, cuyo esbozo aparece en la figura 5, nos permite la caracterización de un amplio rango de materiales, desde muestras blandas como elastómeros y películas delgadas, hasta muestras duras como compuestos y cerámicos. En él se miden, típicamente, cambios en el comportamiento mecánico, como el módulo o la amortiguación, en función de la temperatura, tiempo, frecuencia, esfuerzo o alguna combinación de estos parámetros. Los resultados de los mismos pueden ser complementarios a los realizados por medio de otras técnicas.



**Figura 5.** Dibujo que muestra el aspecto exterior del Perkin Elmer DMA 7.

El sistema está formado por cuatro componentes principales: una varilla como cuerpo central (con el sistema de medida y de montaje de la muestra), un motor de fuerza lineal, un LVDT aislado térmicamente, un depósito de refrigerante y un horno. El cuerpo central que recorre la longitud del aparato es el dispositivo a partir del cual se aplican los esfuerzos a la muestra. El sistema de medida y la muestra se encuentran en la parte inferior de este núcleo (figura 6). El aparato nos permite seis modos de operación: barrido de temperatura con el ritmo de variación de temperatura constante (frecuencia y amplitud de esfuerzos constantes –el valor constante del esfuerzo aplicado se conoce como esfuerzo estático, mientras que el valor de la amplitud armónica que se superpone al valor estático es el esfuerzo dinámico-), barrido en tiempo (temperatura, frecuencia y esfuerzos constantes), barrido en frecuencias incrementándolas o decrementándolas (temperatura y esfuerzos constantes), barrido en esfuerzos en el que los esfuerzos dinámico y estático varían a un ritmo constante (temperatura y frecuencia constantes), *creep recovery* en el que se estudia la evolución con el tiempo (temperatura constante o a saltos, esfuerzo estático constante) y TMA (fuerza estática constante y ritmo de variación de temperatura constante, lo que viene a ser un análisis dilatométrico). Asimismo hay varios sistemas de medida para acomodarse a un amplio tipo de muestras y geometrías: flexión a 3 puntos (para testeo

mecánico clásico de materiales con módulo elevado, muestras sólidas en placas, tubos, cilindros o alambres), placas paralelas (para materiales con bajo módulo), extensión (películas o alambres), *cantilever* simple o doble (para muestras con módulo medio).



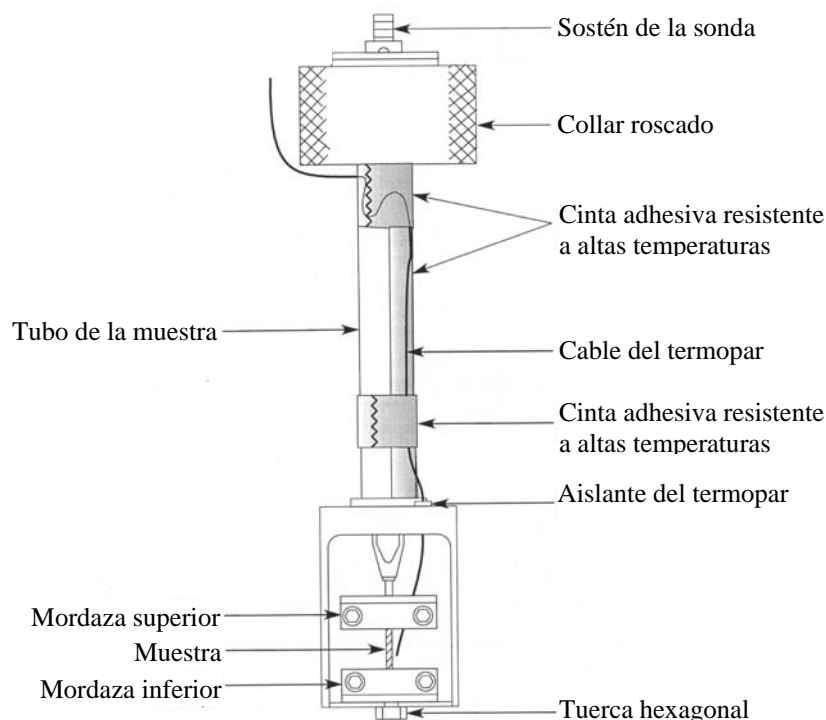
**Figura 6.** Componentes principales del cuerpo del DMA 7 de Perkin Elmer.

El control, por otra parte, puede llevarse a cabo manteniendo la amplitud del esfuerzo constante o manteniendo una amplitud de deformación constante. En un experimento corriente, el DMA mide la amplitud de la deformación y su fase de retardo, la posición media de la prueba (mediante un LVDT) y controla los esfuerzos dinámico y estático aplicados, la frecuencia y el programa de temperatura. La deformación y el esfuerzo efectivos se calculan teniendo en cuenta la geometría de la muestra y el sistema de medida. También es posible inyectar nitrógeno para purgar el habitáculo de la muestra, en caso de que se considere necesario su uso. El rango de frecuencias operativas con el instrumento va desde 0.01 Hz hasta 20 Hz, mientras que los límites de aplicación de la fuerza total es de 2500 mN en compresión y de 1300 mN en tensión. Estos límites pueden suponer serias restricciones sobre la geometría de las muestras,

según el modo operativo que se emplee. Así, por ejemplo, en el modo de extensión las muestras deben de ser muy delgadas para conseguir aplicar esfuerzos del orden de MPa.

#### 2.2.2.1 Modo de extensión

Hay dos accesorios de latón para emplear el DMA en el modo de extensión, el de películas y el de "fibras". El accesorio de películas, que puede ser usado tanto por películas como por fibras, sujeta la muestra en cada extremo de la misma mediante un único y pequeño tornillo de masa reducida. El segundo accesorio usa dos tornillos para asegurar la muestra a cada extremo (figura 7) y se puede usar tanto con la parte tangencial de las mordazas en dirección a la muestra como hacia fuera. Es de suma importancia para mejorar los resultados del experimento, en el uso de cualquiera de los dos tipos de mordaza, asegurarse que las mordazas que sujetan la muestra, así como la muestra una vez asegurada a las mismas, están alineadas. Otra de las precauciones a tomar será la correcta ubicación del termopar encargado de medir la temperatura de la muestra.



**Figura 7.** Vista detallada del brazo del modo de extensión, apropiado para trabajar con cintas delgadas o alambres.



Antes de comenzar el experimento y seleccionar el modo de extensión es necesario tarar el sistema y tomar el cero. Una vez hecho esto se introduce la información de la muestra y se monta la misma para, a continuación, medir el espacio que hay entre las mordazas que nos dará la altura “efectiva” de la muestra. Posteriormente se fijan las variables del experimento (esfuerzos estáticos y dinámicos – procurando que éste sea menor que el primero–, así como frecuencia, tipo de control de la muestra, temperaturas y valores de las rampas,...) y se comienza la medida.

### 2.2.3 La transformación martensítica estudiada mediante DMA

Mediante el DMA es posible caracterizar diferentes aspectos de las transformaciones martensíticas. En particular, es posible estudiar la fricción interna, la cual está relacionada con la energía disipada y, adicionalmente, es una medida de los mecanismos irreversibles que contribuyen a la histéresis. Asimismo también es posible estudiar el módulo elástico, que está relacionado con el cambio de las propiedades mecánicas debidas a la transformación de fase.

Para una transformación martensítica inducida mediante temperatura, el rango de la transformación está caracterizado por un pico de fricción interna y un mínimo del módulo, tanto en la transformación directa como inversa. A pesar de que se han desarrollado diferentes modelos para explicar el origen físico de la fricción interna, todos ellos coinciden en descomponer la fricción interna en tres contribuciones:

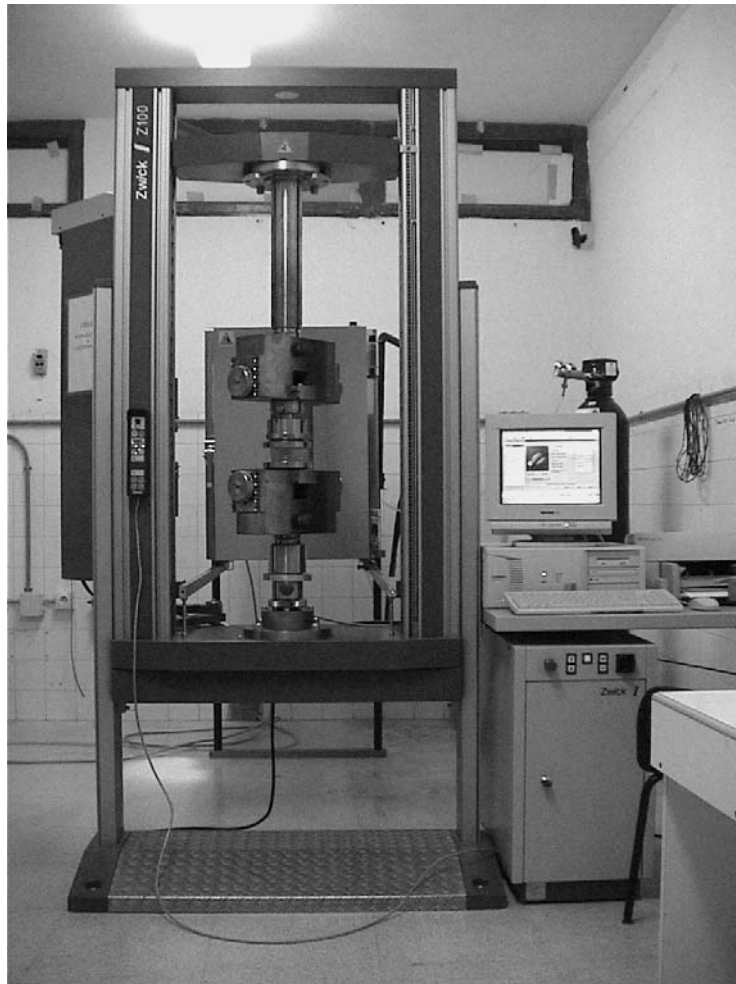
$$(IF)_t = (IF)_{tr} + (IF)_{PT} + (IF)_{int} \quad (4)$$

donde  $(IF)_{tr}$  es la parte transitoria que sólo aparece cuando hay variación de temperatura,  $(IF)_{PT}$  está relacionada con mecanismos de la transformación de fase no dependientes de la variación de la temperatura y  $(IF)_{int}$  es la fricción interna intrínseca, la cual está compuesta por las contribuciones de ambas fases.

## 3 La máquina de ensayos mecánicos

La máquina de ensayos Zwick Z100/TL3A de los Serveis Científicotècnics de la UIB consta de los siguientes elementos básicos: el bastidor, que es el cuerpo de la

máquina, una unidad de control y medición, un sensor de fuerza, un extensómetro digital, un juego de mordazas, un controlador manual, una cámara de temperatura y un ordenador que también controla el aparato y permite registrar los datos (figura 8).



**Figura 8.** Fotografía de la máquina de ensayos Zwick Z100 perteneciente a los Serveis Científicotècnics de la U.I.B.

La fuerza máxima que puede hacer la máquina de ensayos es de 100 kN en tensión o compresión. Mediante un captador de fuerza se transforma la magnitud física fuerza en una tensión eléctrica medible. El movimiento del travesaño se realiza mediante un husillo de bolas. El sistema motor tiene una resolución de  $0.87 \mu\text{m}$  con una reproducibilidad de la posición de  $\pm 2 \mu\text{m}$ . No obstante, es posible realizar la adquisición de la elongación de una manera más precisa utilizando el extensómetro digital. Éste es un sistema de medida de desplazamiento que determina la extensión

producida entre dos puntos. Se ajusta a la muestra con una fuerza máxima de 0.15 N y la resolución que tiene en los experimentos cuando se sitúa sobre la muestra es de 0.4  $\mu\text{m}$ .

La cámara de temperatura tiene un sistema de control con un sensor de temperatura montado en la ruta de la circulación de aire. También dispone de un controlador adicional de seguridad para que no sobrepase los límites de temperatura establecidos, es decir, -150 °C y 400 °C. El tiempo de calentamiento de 20 a 250 °C es de aproximadamente 35 minutos, mientras que el tiempo empleado para ir de 20 a -80 °C es de unos 12 minutos. Adicionalmente se ha colocado un termopar cercano a la muestra para tener una lectura más fiable de la temperatura local en los alrededores de la zona de interés.

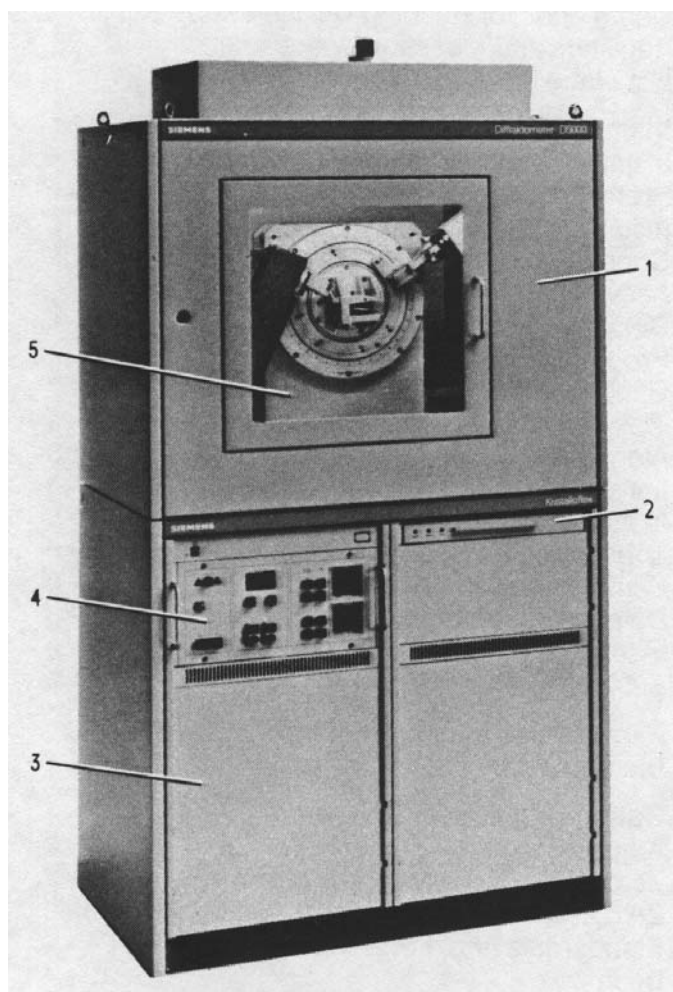
Las cintas se aseguran mediante unas mordazas especiales, adaptadas para asir con seguridad muestras tan delgadas. Una medida adicional que mejora el comportamiento mecánico de las mismas es proteger, mediante papel de aluminio, la parte de las cintas en contacto con las mordazas, ya que la parte interior de las mismas tiene un relieve que favorece la formación de fracturas en esta zona, enmascarando así los verdaderos resultados y provocando la rotura prematura de la muestra.

Una vez colocada la cinta y medido el cero de fuerza, es posible comenzar los ciclos, mediante el incremento y disminución de la tensión a una temperatura constante. Los valores adquiridos por el controlador nos permiten visualizar en tiempo real el diagrama esfuerzo-deformación y el comportamiento mecánico de la muestra.

En una transformación martensítica, aparte de los típicos estudios de fractura, fatiga, cálculo del módulo de elasticidad de ambas fases, límite de elasticidad, comportamiento plástico, etc. observables en un rango amplio de materiales, también es posible estudiar la transformación martensítica inducida por esfuerzo (superelasticidad) así como el efecto goma, características más específicas de este tipo de materiales.

## 4 Difracción de rayos X

Para la realización de los experimentos de difracción de rayos X se han utilizado los dos instrumentos disponibles en los Serveis Cientifictècnics de la U.I.B., uno de ellos preparado para trabajar a temperatura ambiente y otro a temperatura superior a la del entorno.

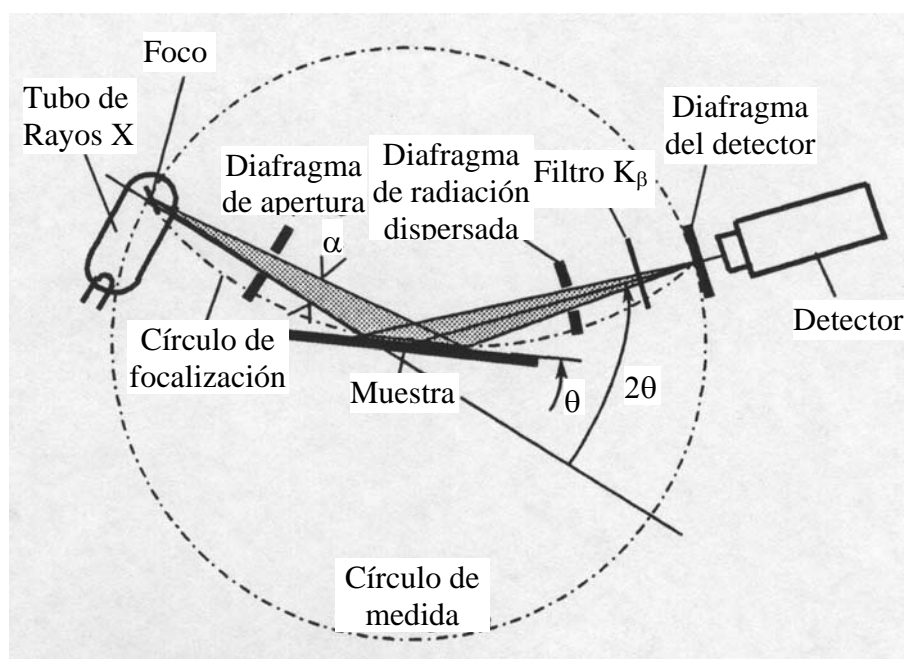


- 1.- Compartimento protector de radiación
- 2.- Cajón con la terminal de control
- 3.- Estante
- 4.- Panel de controles
- 5.- Difractómetro

**Figura 9.** Imagen del difractómetro de rayos X Siemens D5000 para el análisis de muestras a temperatura ambiente perteneciente a los Serveis Cientifictècnics de la U.I.B.

#### 4.1 Difractómetro a temperatura ambiente

El aparato de difracción de rayos X a temperatura ambiente es un Siemens D5000, controlado y automatizado mediante ordenador (figura 9). El diseño del sistema de medida está formado por el goniómetro, el tubo y su sistema de apoyo, los diafragmas de apertura y del detector y el detector en sí mismo. Todo ello está montado en un diseño vertical. El goniómetro, cuyo diámetro del círculo de medida es de 401 mm, está motorizado, ajustando la posición angular del detector y la muestra mediante pasos discretos en una configuración  $\theta-2\theta$ . Esto es sinónimo de que cuando el ángulo entre la muestra y el haz incidente es  $\theta$ , el formado entre éste y el detector es  $2\theta$  (figura 10). La precisión del mecanismo es mejor que  $0.01^\circ$  en todo el rango angular de medida, es decir, desde los 0 a los  $168^\circ$ , mientras que la velocidad máxima de barrido que permite el motor del sistema es de  $200^\circ/\text{min}$ .



$\alpha$ .- Ángulo de apertura  
 $\theta$ .- Ángulo de incidencia  
 $2\theta$ .- Ángulo de difracción

**Figura 10.** Esquema de la configuración  $\theta-2\theta$  que es la utilizada por el difractómetro a temperatura ambiente Siemens D5000.

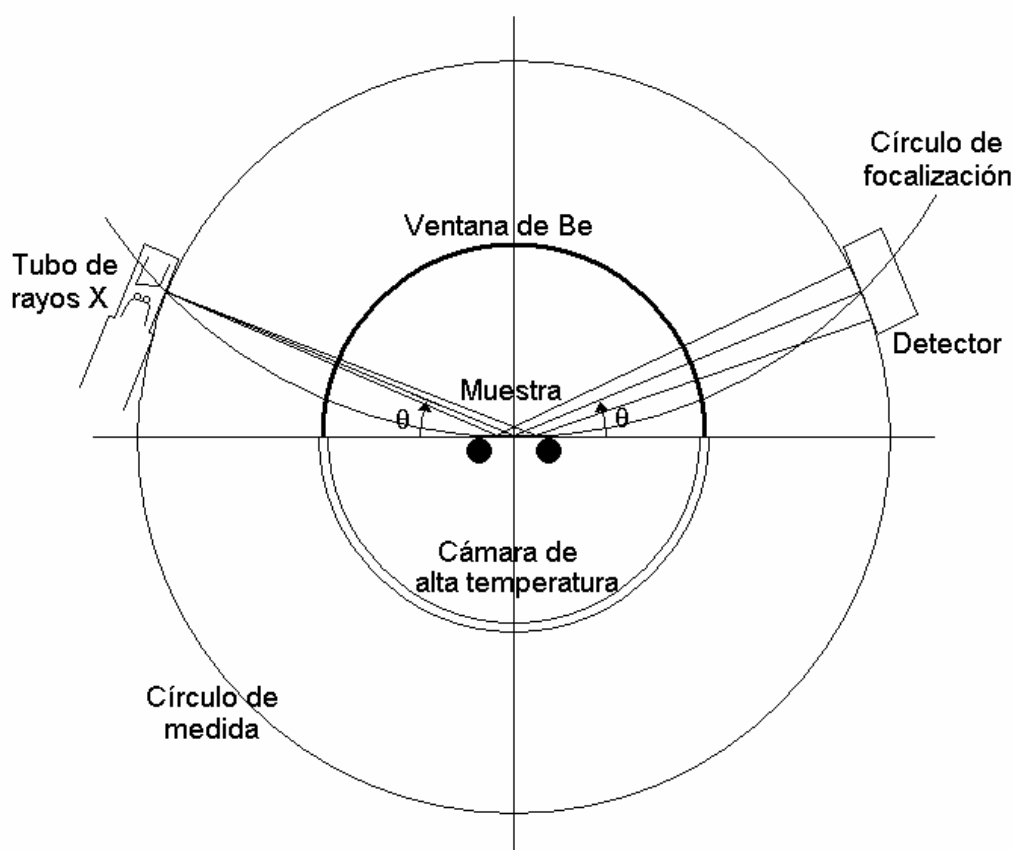
El tubo de rayos X contiene un ánodo de Cu con conexión a tierra y una ventana de escape lateral. Está conectado con una fuente de alimentación que le proporciona la tensión y corriente determinadas por el usuario en cada medida (40 kV y 30 mA en

nuestras aleaciones metálicas). Su sostén es principalmente la primera protección contra la radiación y contiene la apertura de salida de las ondas, junto con un mecanismo de seguridad para cerrar la misma. Las aperturas de Soller, que evitan la dispersión lateral del haz con un ángulo de apertura de  $2.3^\circ$ , están colocadas a continuación del cañón y precediendo al diafragma de apertura.. A continuación, antes de que las ondas lleguen a la muestra, se encuentra el diafragma de apertura colocado perpendicularmente al haz de incidencia y al goniómetro. Este primer diafragma es de 1 mm y delimita el área de la muestra irradiada; su función principal es limitar la divergencia vertical de la radiación.

La radiación que emerge de la línea focal del tubo de rayos X llega a la muestra, cuya superficie plana está situada tangencialmente al círculo de focalización en todo momento, a pesar de que el portamuestras rota a una velocidad angular constante manteniendo la configuración  $\theta-2\theta$ . Cada vez que se satisface la condición de Bragg, el haz primario se refleja de la muestra al detector. Mientras éste y la electrónica de medida relacionada miden la intensidad de la radiación reflejada, la posición angular de las reflexiones se muestra en el controlador. De esta manera se obtienen pulsos o patrones de difracción. También se han colocado aperturas antes de llegar al detector, la primera de 1 mm, seguida de otra de Soller y una final de 0.1 mm para evitar la dispersión de las ondas electromagnéticas. Finalmente, antes de llegar al detector, la radiación pasa por un monocromador secundario de grafito para eliminar la  $K_\beta$  del cobre, actuando así como un filtro que mejora la claridad en la representación de las reflexiones. El detector usado en este difractómetro es de centelleo.

El aparato dispone de una unidad controladora que se encarga de las posiciones de los dispositivos de medida y la muestra y sus movimientos. Asimismo también se dispone de una terminal que permite el trabajo con el aparato de manera independiente al ordenador. En este panel también encontramos información del estado de la medida en tiempo real a la vez que controla los elementos físicos que se encargan de las posiciones de medida. También incorpora una interfaz para la conexión de un ordenador que permite controlar y programar los parámetros de nuestro experimento.

Hay diferentes tipos de portamuestras, aunque en los experimentos recogidos en este trabajo siempre se ha usado el diseñado específicamente para muestras en polvo. Para fijar las muestras (siempre sólidas) en forma de cintas metálicas, o las fabricadas convencionalmente, se ha colocado plastilina y ajustado posteriormente la altura de la muestra para que quedase a ras del soporte.



**Figura 11.** Esquema de la configuración  $\theta$ - $\theta$  en la que se basa el difractómetro para temperatura por encima de ambiente de los Serveis Científicotècnics de la U.I.B.

#### 4.2 Difractómetro a alta temperatura.

El difractómetro con controlador de temperatura es de diseño similar al anterior, de hecho el modelo del difractómetro es un Siemens D5000 al igual que el otro, aunque cambian algunos detalles, como la cámara de temperatura y el sistema de detección. La arquitectura del sistema es diferente ya que la configuración es  $\theta$ - $\theta$  (figura 11). A efectos prácticos esto únicamente implica que el tubo se mueve un ángulo  $\theta$  con respecto a la horizontal, que coincide con la superficie de la muestra, mientras que el

detector se mueve el mismo ángulo  $\theta$  en sentido contrario. La cámara está preparada para trabajar en alto vacío ( $< 10^{-5}$  mbar) o con atmósfera controlada (nitrógeno, oxígeno, argón,...). Asimismo es necesario un dispositivo calefactor y refrigerador para el control de la temperatura en el portamuestras. En este difractómetro no se han colocado ni aperturas ni diafragmas.

La cámara de alta temperatura consiste en un cilindro de acero inoxidable con doble pared y refrigerado mediante un circuito de agua. Está equipada con una ventana de irradiación de berilio (casi totalmente transparente a la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu) y con una tapa que lleva dos electrodos para calentar las muestras y el entorno de las mismas, electrodos que utilizan el mismo flujo de agua que llega a la cámara como método para refrigerarse. La cámara está fija en el centro del goniómetro y con una orientación totalmente horizontal. Los dos electrodos están conectados a una placa metálica (Pt en nuestro caso) que se halla en el plano de la medida (conteniendo el círculo de focalización). También el detector es diferente al anterior ya que éste es de tipo posicional con un rango de medida simultáneo de  $10^{\circ}$ .

La temperatura máxima de trabajo depende del dispositivo de medida de la temperatura. Con el termopar disponible, fabricado de Pt-PtRh, no es posible superar los  $1800^{\circ}\text{C}$ . En caso de usar un termopar de WRe el valor máximo asciende hasta los  $2400^{\circ}\text{C}$  y si, en lugar de emplear un termopar utilizamos un pirómetro óptico, podemos llegar hasta la temperatura máxima soportada por el sistema ( $2800^{\circ}\text{C}$ ). La temperatura mínima es la temperatura ambiente ya que el sistema de refrigeración consiste en un simple circuito de agua que va al generador de rayos X y a la cámara.

## **5 Microscopía electrónica de transmisión**

### **5.1 Microscopio electrónico de transmisión Hitachi H600**

La figura 12 nos muestra el conjunto del microscopio de transmisión y sus paneles de control. Lo más sobresaliente del equipo es la columna, por la que viajan los



electrones y la que contiene las lentes magnéticas. Su interior se mantiene libre de impurezas y a un vacío elevado mediante dos bombas difusoras y dos rotatorias.



**Figura 12.** Fotografía del microscopio electrónico de transmisión Hitachi H600.

El haz de electrones que finalmente forma la imagen, emerge inicialmente del cañón electrónico, situado en la parte superior de la columna. El cañón está compuesto por tres electrodos, lo que se conoce como el sistema tríodo. El primero de los tres electrodos, el cátodo, es la verdadera fuente de electrones y se mantiene a un potencial negativo de hasta -100 kV. Está formado por un filamento de wolframio que se calienta a temperaturas elevadas (unos 2200 °C) mediante una corriente eléctrica que le hace emitir electrones por efecto termoiónico. El segundo electrodo es un cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y está a un potencial controlable por el usuario del orden de 200 a 400 V más negativo que el filamento. Este electrodo tiene como función focalizar los electrones que salen del filamento de manera similar a una lente electrostática. Por último está el ánodo conectado a tierra y situado justo después del cilindro de Wehnelt.

A continuación del cañón se encuentra el eje de la columna, que en la práctica es el eje óptico de todo el sistema. El sistema de iluminación electrónica del microscopio está formado por tres lentes condensadoras que concentran el haz de electrones sobre la zona de la muestra a observar. El haz de rayos proyectados por el sistema de lentes condensadoras atraviesa la muestra con un diámetro que puede alcanzar los 0.2  $\mu\text{m}$ , aunque normalmente se trabaja con un tamaño de 2  $\mu\text{m}$ .

Una vez atravesada la muestra, también en la columna, nos encontramos con el sistema de formación de la imagen, que consta de la lente objetivo, una lente intermedia y dos lentes proyectoras. La primera de ellas es la más importante de todo el equipo, puesto que la resolución de la imagen depende fundamentalmente de su calidad y de la buena corrección de sus aberraciones. En el modo de operación de iluminación normal (o imagen) la lente objetivo forma una primera imagen de la muestra, real e invertida, que no es más que una distribución espacial de intensidades. Ésta sirve de objeto para la lente intermedia, cuyas bobinas pueden variar la intensidad dentro de un amplio margen de valores, controlando así la magnificación de la imagen. Finalmente, las lentes proyectoras aumentan la imagen producida por la lente intermedia y la proyectan sobre la pantalla fosforescente o sobre la placa fotográfica. La magnificación de la imagen final puede ir desde los 200 a los 300000 aumentos. El control de las corrientes de las lentes es totalmente automático.

En el modo de operación de difracción los haces difractados por la muestra son focalizados por la lente objetivo sobre su plano focal imagen. Haciendo que la lente intermedia focalice sobre este plano se obtiene sobre la pantalla de observación el diagrama de difracción de electrones, aumentado en un cierto factor variable (longitud de cámara de 200, 400, 800, 1200 y 1600 mm). El cambio de un modo de operación a otro está automatizado y se realiza simplemente apretando una tecla.

La pantalla de observación está recubierta de un material fosforescente que, al ser expuesta al haz de electrones emite una luz verde de intensidad proporcional a la intensidad del haz, lo que permite visualizar la imagen. Asimismo, es posible registrar la imagen sobre una placa fotográfica sensible al haz de electrones, de tamaño 119 x 88 mm, con un tamaño de la zona de exposición de 88 x 73 mm. La placa está situada justo

debajo de la pantalla fosforescente, la cual se levanta para exponer la placa al haz. Un fotómetro situado cerca de la pantalla indica el tiempo idóneo de exposición, si bien el usuario tiene libertad para variar este valor. La apertura y cierre del obturador, así como el cambio de placa, son automáticos.

El microscopio de transmisión cuenta con varios juegos de diafragmas o aperturas, cada uno de ellos con una función determinada. Uno de ellos es la apertura llamada selector de área situada en el plano donde se forma la primera imagen y que permite obtener diagramas de difracción de área seleccionada (“selected area diffraction patterns”, SADP). Colocar un diafragma en esta posición de diámetro  $D$  es equivalente a colocar uno de diámetro  $D/M$  sobre la muestra, donde  $M$  es la magnificación de la primera imagen. Sólo los electrones que han atravesado la zona de la muestra encerrada por la apertura de diámetro  $D/M$  llegarán a la pantalla, tanto para formar la imagen como el diafragma de difracción. En este modo de operación la magnificación máxima es de 100000x. El menor de los diafragmas permite seleccionar una zona de muestra de unos 0.8  $\mu\text{m}$  de diámetro. Sobre el plano focal imagen de la lente objetivo se tiene otra serie de aperturas, con diámetros entre 0.15 y 0.03 mm; la de menor diámetro permite seleccionar sólo uno de los haces difractados que emergen de la muestra. Estas aperturas intervienen de manera importante, tanto en el modo de observación de *campo claro* donde se selecciona únicamente el haz transmitido (paralelo al eje óptico y perpendicular a la pantalla de observación) como en el modo de *campo oscuro* en el que se selecciona solamente uno de los haces difractados. El equipo permite también la observación en campo oscuro centrado, utilizando para ello unas placas deflectoras que inclinan el haz emergente del sistema de lentes condensadoras antes de atravesar la muestra. La desviación se efectúa de tal modo que el haz difractado a seleccionar quede paralelo al eje óptico, con lo cual se consigue una menor aberración esférica en la imagen de campo oscuro.

La resolución del microscopio electrónico depende principalmente del voltaje acelerador y, en segundo término, de la calidad y grado de corrección de aberraciones de las lentes. En el Hitachi H600 a 100 kV, la resolución máxima obtenible es de 4.5 Å. Casi tan importante como el microscopio es la calidad de la muestra; cuando la

superficie de la misma está oxidada o contaminada, la calidad de la imagen se empobrece y el poder de resolución disminuye de forma considerable.

La muestra, siempre en forma de discos delgados de 3 mm de diámetro, se coloca sobre un brazo portamuestras, que se introduce en la columna entre las lentes condensadoras y la lente objetivo. El portamuestras queda encajado en un dispositivo mecánico que permite el movimiento horizontal en X e Y ( $\pm 1$  mm de recorrido) sobre el plano perpendicular al eje óptico, lo que permite variar la zona de la muestra en observación, así como pequeños desplazamientos verticales (hasta  $\pm 0.25$  mm). Es posible escoger el tipo de portamuestras según las necesidades del experimento. El más utilizado para la observación de nuestras muestras es el portamuestras de doble inclinación, que permite rotar la muestra alrededor de dos ejes perpendiculares entre sí y, a su vez, perpendiculares al eje óptico. Las rotaciones sobre los dos ejes son realizadas mediante motores eléctricos controlados por un sistema de pedales. Con ambas rotaciones es posible acceder a múltiples orientaciones de la muestra. De la misma manera se pueden realizar experimentos de calentamiento y enfriamiento de la muestra *in situ* mediante sendos brazos portamuestras diseñados para ello. El enfriamiento se realiza por contacto del brazo con un líquido refrigerante, usualmente nitrógeno líquido, y la velocidad de la rampa se controla con una resistencia calefactora trabajando contra el frío, aunque el control es manual y poco preciso. El brazo de calentamiento, que permite calentar la muestra hasta los 1000 °C, funciona con el mismo principio y se controla también manualmente.

También forma parte del equipo un sistema de microanálisis por dispersión de energía (EDS) de los rayos X emitidos por la muestra al recibir el impacto del haz de electrones, que permite determinar la composición elemental de la zona de la muestra irradiada.

El microscopio cuenta con un sistema de anticontaminación del departamento de la muestra consistente en una pieza de cobre con un extremo situado en el interior de la columna, muy cerca del emplazamiento de la muestra, mientras que el otro extremo, fuera de la columna, se sumerge en nitrógeno líquido. El sistema funciona como trampa fría, sobre la cual se condensan preferentemente los vapores existentes en la columna

(hidrocarburos procedentes del aceite de las bombas de vacío difusoras, así como wolframio evaporado del filamento incandescente), evitando así que condensen sobre la muestra.

## **5.2 Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2011**

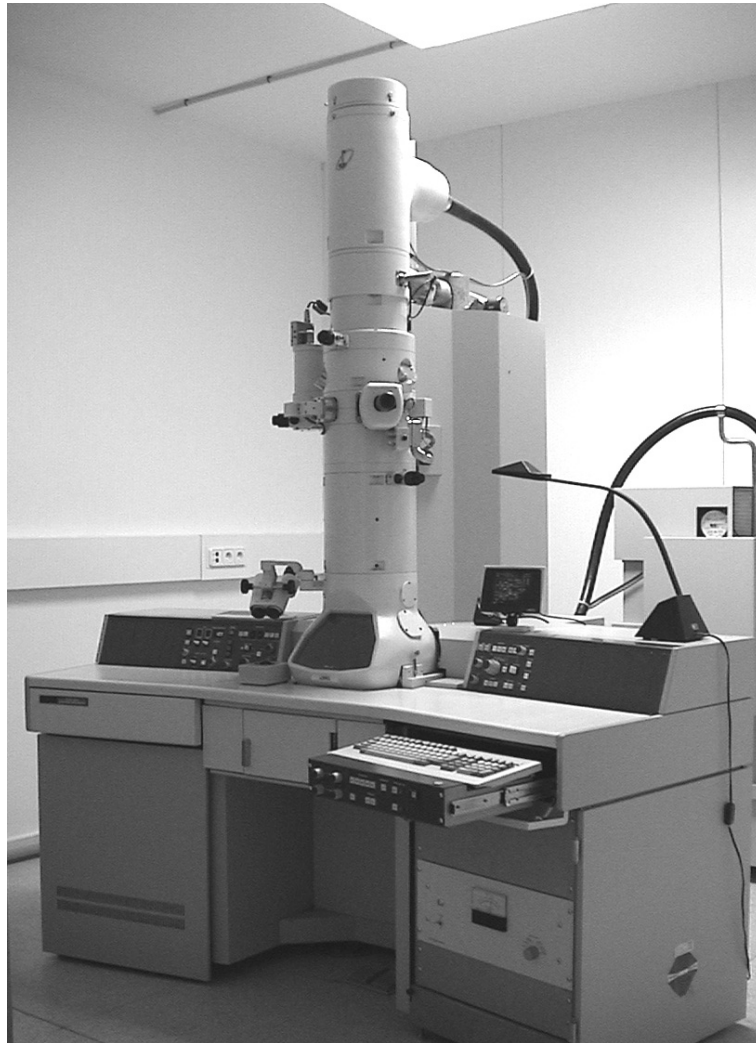
La base del funcionamiento de este microscopio, en el modo TEM, es esencialmente la misma que la del Hitachi, por lo que no se realizará una explicación exhaustiva del sistema, limitándose simplemente, a comentar brevemente los detalles que difieren de aquél.

El JEOL JEM-2011 es un microscopio de alta resolución (figura 13) que puede llegar a alcanzar un diámetro de haz teórico de 0.5 nm y una resolución de 0.194 nm, lo que permite utilizar el análisis de rayos X, la difracción y técnicas de haz convergente en microáreas, así como obtener imágenes de resolución atómica. Los modos de operación posibles son TEM (*-transmission electron microscopy-* el único utilizado con este aparato en este trabajo), EDS (*energy-dispersive spectrometry*), NBD (*nano-beam diffraction*) y CBD (*convergent beam diffraction*) y pueden manejarse de manera independiente ya que dispone de 4 circuitos independientes para cada uno de ellos.

Para realizar el vacío en todos los compartimentos del microscopio se utilizan tres bombas: la rotatoria y la difusora realizan las primeras etapas de vacío, mientras que la iónica lleva el vacío hasta los valores más finos (del orden de  $10^{-5}$  Pa en el compartimento de la muestra).

El filamento, al contrario que en el caso anterior, es de  $\text{LaB}_6$  y el voltaje de aceleración en el mismo alcanza los 200 kV, siendo éste el único valor utilizado en los experimentos realizados. Con este potencial el rango de la magnificación que se puede alcanzar en el modo imagen va desde 2000 a 1500000 aumentos, mientras que las longitudes de cámara en el modo difracción van de 8 a 200 cm. La cantidad de lentes en este microscopio difiere ligeramente del ya descrito ya que dispone de 4 lentes condensadoras, 2 de objetivo, 3 intermedias y una proyectora. Asimismo tiene numerosos deflectores: 2 para el cañón de electrones, 4 para las lentes condensadoras, 1

de objetivo, 3 para las lentes intermedias o la imagen y una más para la proyectora, lo que permite un mayor y más preciso control sobre las lentes magnéticas.



**Figura 13.** Vista general del microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2011

Por lo que se refiere a los diafragmas, las aperturas de objetivo para gran contraste son de 5, 20, 60 y 1200  $\mu\text{m}$  de diámetro mientras que las de selección de área son de 10, 20, 50 y 100  $\mu\text{m}$ .

El movimiento horizontal de la muestra alcanza  $\pm 1$  mm mientras que es de  $\pm 0.1$  mm en la dirección vertical. La muestras se puede rotar hasta un máximo teórico de  $\pm 20^\circ$ , aunque en la práctica y con el portamuestras de doble ángulo no se han conseguido alcanzar valores mayores de  $\pm 17^\circ$ . La cámara de negativos está también situada en la

parte inmediatamente inferior a la pantalla fosforescente y contiene películas de 65 mm x 90 mm.

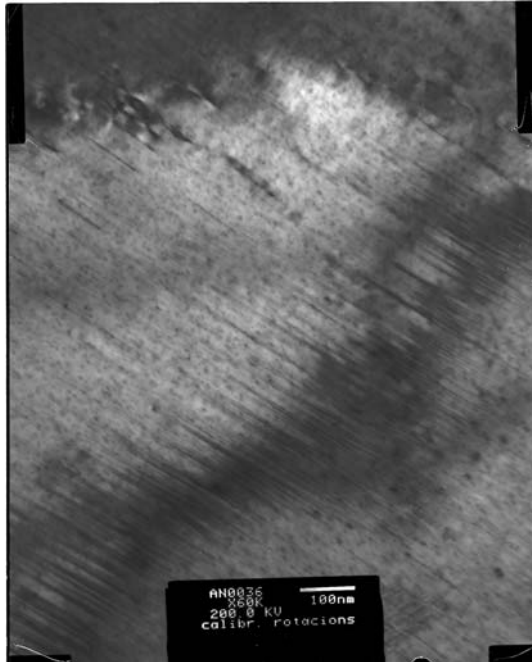
La gran mayoría de parámetros son fácilmente controlables desde los paneles de control que rodean la columna y mediante el ordenador adjunto.

### **5.3 Calibración de las rotaciones en el JEOL JEM-2011**

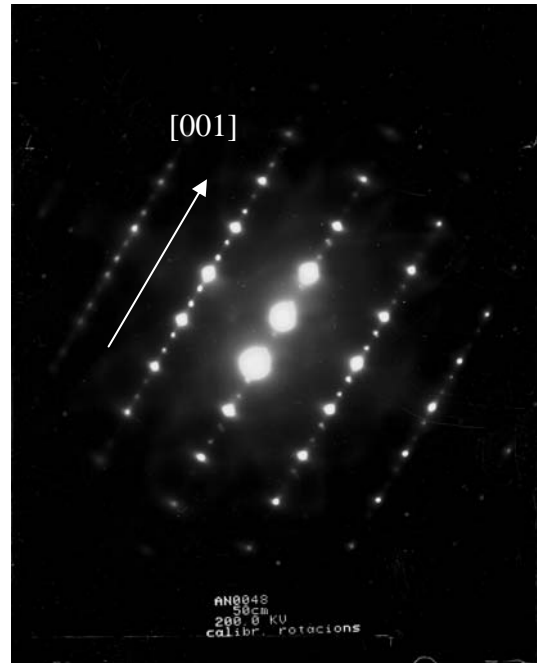
Las lentes magnéticas no sólo focalizan el haz de electrones, sino que también producen una rotación del mismo sobre su propio eje. Así pues, tanto la imagen final como el diagrama de difracción aparecen rotadas respecto a la posición real de la muestra. Al pasar del modo imagen al de difracción se modifica la potencia de las lentes intermedias y esto provoca que la rotación respecto al objeto sea distinta para la imagen que para el diagrama de difracción o, lo que es lo mismo, la primera aparece rotada un ángulo  $\theta$  respecto al segundo. Este ángulo depende, en última instancia, de la magnificación de la imagen y el diagrama de difracción. Además, entre imagen y diagrama de difracción existe una rotación adicional de  $180^\circ$ , puesto que el sistema óptico produce una inversión de la imagen, pero no del diagrama de difracción. Esta diferencia se corrige automáticamente en los aparatos más modernos, sino totalmente, al menos parcialmente. En caso de que no esté rectificado y queramos obtener información cuantitativa sobre la orientación de los motivos presentes en la imagen, es preciso conocer el ángulo  $\theta$  de rotación y, por tanto, haber realizado una calibración de las mismas para la magnificación empleada en el modo imagen y la longitud de cámara en el modo difracción en nuestro caso particular.

Aunque para esta calibración es bastante común la utilización de pequeños cristallitos de trióxido de molibdeno,  $\text{MoO}_3$  (compuesto con estructura ortorrómbica que cristaliza en forma de láminas muy delgadas paralelas a la dirección [001]), en nuestro caso hemos utilizado una aleación de Cu-Zn-Al en fase martensita, la cual presenta fallas de apilamiento en la dirección [001]. Estas fallas aparecen en el modo imagen con un contraste muy peculiar en forma de líneas delgadas en la dirección perpendicular a [001] (figura 14). En la difracción se manifiesta mediante la aparición de una intensidad

difusa a lo largo de [001] (figura 15). Colocando ambos negativos en la misma posición, el ángulo formado por las respectivas direcciones [001] nos indica cuál es la rotación existente entre el modo imagen y el modo difracción.



**Figura 14.** Fotografía de una muestra de Cu-Zn-Al en martensita que presenta fallas de apilamiento en la dirección [001].



**Figura 15.** Diagrama de difracción correspondiente a la Figura 14.

**Tabla 1:** Magnificación en el modo imagen, ángulo formado de una dirección entre la imagen en modo imagen y en modo difracción y valor del voltaje de alimentación en las tres lentes intermedias y en la proyectora.

Magnificación	Ángulo (°)	Int1 (V)	Int2 (V)	Int3 (V)	Proj (V)
x40000	0	3.15	1.93	2.81	4.99
x50000	0	3.2	2.03	2.69	5.01
x60000	2	3.21	2.06	2.59	4.93
x80000	3	3.22	2.19	2.43	4.93
x100000	4	3.22	2.3	2.31	4.93
x120000	33	3.98	2.43	2.61	4.85
x150000	33	3.98	2.53	2.52	4.85
x200000	34	3.98	2.67	2.38	4.85
x250000	33	3.98	2.78	2.26	4.85
x300000	32	3.98	2.89	2.15	4.85
x400000	33	3.98	3.08	1.97	4.85
x500000	31	3.98	3.24	1.81	4.85
x600000	31	3.98	3.39	1.66	4.85



En la Tabla 1 se presentan los resultados de los ángulos medidos entre los negativos obtenidos en modo imagen y la difracción, así como los valores del voltaje de alimentación de las tres lentes intermedias y la proyectora, que son las únicas que cambian cuando variamos la magnificación. El cambio de longitud de cámara no produce ninguna rotación apreciable del diagrama de difracción; por tanto se entiende que las rotaciones aparecidas en la tabla son válidas para cualquier longitud de cámara.

Como se desprende de los valores de la tabla, el microscopio no compensa totalmente la rotación de los electrones al variar la intensidad de la corriente que pasa por las lentes intermedias, sin embargo sí que hace una corrección parcial. Esta modificación se manifiesta en que la variación de la longitud de cámara en el modo de difracción no se traduce en una variación de la rotación de los puntos en el plano del negativo o la pantalla. Asimismo también se observa que para aumentos mayores de x120k apenas hay variación del ángulo entre la imagen y la difracción. Las observaciones inducen a pensar que la única lente que carece de compensación electromagnética para la rotación de los electrones es la lente intermedia 1, ya que el salto más significativo, el que se produce entre los x100k y los x120k, coincide con un cambio significativo del valor de la tensión de esta lente.

#### **5.4 Cálculo de la constante del microscopio**

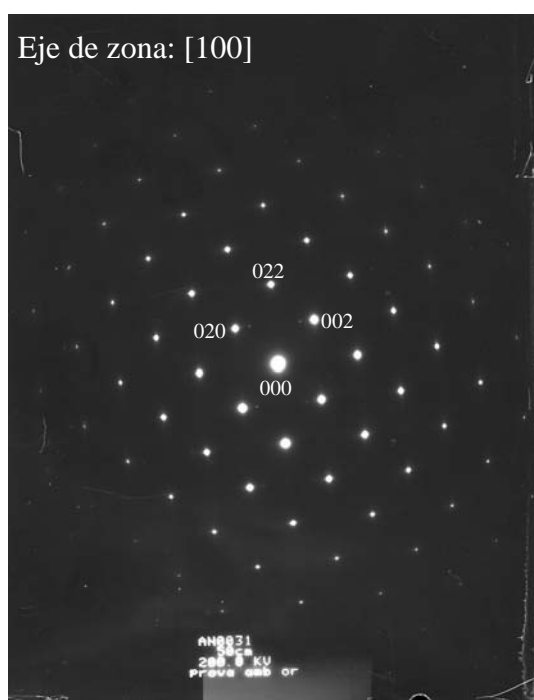
Para poder utilizar los negativos de difracciones de electrones, indexar cada uno de los máximos de difracción y hallar las estructuras de las fases presentes en nuestras muestras o, simplemente, la orientación de las mismas, es necesario calcular lo que se conoce como la constante del microscopio. Básicamente es un valor, aproximadamente constante, que nos permite traducir una longitud medida en mm o cm en un negativo de difracción a la correspondiente separación en  $\text{\AA}^{-1}$  de la red recíproca.

Para ello necesitamos indexar una difracción de un material cuya estructura y parámetros de red conozcamos, como por ejemplo una muestra de oro con estructura fcc a temperatura ambiente y  $a = 4.0784 \text{ \AA}$ , lo que permitirá hallar la distancia de los puntos en la red recíproca (figura 16). El cociente entre ambas distancias es lo que

corrientemente se llama constante del microscopio. Si efectuamos esta operación para diferentes longitudes de cámara es posible observar la dependencia lineal de dicha constante con este parámetro (figura 17), así como encontrar la relación que nos permita hallar este factor de conversión para cualquier longitud de cámara:

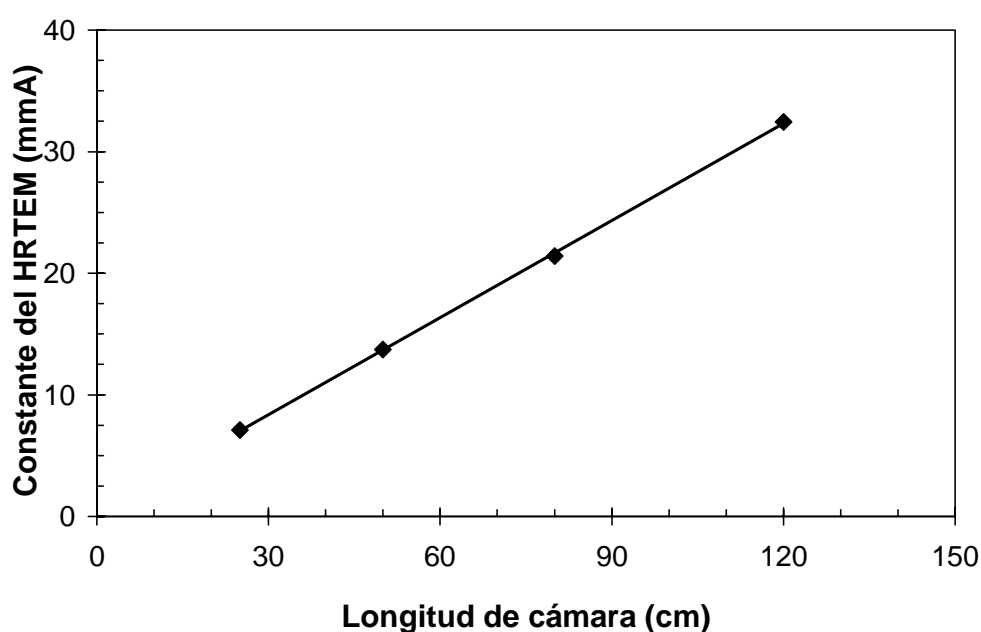
$$C[mm\cdot A]=0.2662\cdot L[cm]+0.3696$$

donde  $C$  es la constante a la cual nos referimos y  $L$  el valor nominal de la longitud de cámara.



**Figura 16.** Difracción de un cristal de oro utilizado para el cálculo de la constante del microscopio. El eje de zona es el [100] y en la figura aparecen indexados los puntos utilizados para el cálculo.

**Figura 17.** Representación de la constante del microscopio en función de la longitud de cámara para el JEOL JEM-2011.



Otro parámetro que influye en la constante del microscopio es la longitud de onda de los electrones, es decir, el voltaje de aceleración de los mismos. El cálculo sólo se ha realizado para la única tensión a la que hemos empleado el equipo: 200 kV.

## **6 Preparación de las muestras para microscopía electrónica de transmisión**

Las técnicas de adelgazamiento existentes para muestras que van a ser observadas en un microscopio de transmisión, ya sean masivas o películas, son básicamente dos: el pulido electrolítico y el adelgazamiento iónico. Sin embargo, en el caso de tener cintas fabricadas mediante *melt-spinning* es innecesario hacer unas operaciones previas que alargan la tarea del pulido. Así, por ejemplo, el proceso de cortar la muestra y adelgazamiento posterior hasta conseguir láminas delgadas (de espesor menor a 200  $\mu\text{m}$ ) es innecesario en la preparación de muestras para microscopía a partir de las cintas.

### **6.1 Adelgazamiento previo y corte de la muestra**

Generalmente, el primer y único proceso de adelgazamiento previo al que se somete la cinta, es una serie de desbaste mecánico con hojas de lija impregnadas con pequeñas partículas de SiC (de al menos 800 partículas por  $\text{cm}^2$ ) y de tamaño sucesivamente menor. La razón para aplicar este proceso de esta manera es que las partículas determinan la profundidad de las rayas que quedan tras el pulido mecánico. Estas rayas se eliminan de una manera parcial con el pulido mecánico utilizando partículas de desgaste más pequeña y casi de forma total con un pulido electrolítico posterior. El desbaste mecánico se realiza para eliminar en lo posible las inhomogeneidades de las superficies de las cintas.

Una vez realizado el adelgazamiento mecánico se cortan discos de 3 mm directamente de la lámina con una perforadora. Esto es posible porque el material se comporta de manera razonablemente dúctil en la mayoría de los casos y el deterioro mecánico no es demasiado grande, debido a que las perforadoras suelen estar ya

diseñadas para hacer tan solo un mínimo de daño, localizado fundamentalmente en el perímetro del disco.

En algunas ocasiones se ha llegado a practicar un adelgazamiento extra con el *dimpler*, pero no se ha notado una mejoría notable en los resultados finales. Ésta es una técnica de preadelgazamiento cuya utilización está muy extendida en la preparación de muestras masivas para microscopía. Consiste en adelgazar el disco de 3mm principalmente en el centro mediante una pulidora cóncava (*dimpler*), intentando minimizar los daños superficiales. La mayoría de aparatos comerciales, y en particular el utilizado en el grupo de Física de Materials de la U.I.B. (Gatan), disponen de un disco que hace las labores de moler y pulir la muestra con una curvatura determinada en el centro (con los aparatos de control manual es posible llegar a valores por debajo de 10  $\mu\text{m}$ ).

Del mismo modo, en ocasiones ha sido necesario quitar de las muestras alguna capa superficial degradada a consecuencia de los tratamientos térmicos realizados sobre las cintas, para lo que se ha utilizado una mezcla compuesta aproximadamente por 1/3 de HF, 1/3 de  $\text{HNO}_3$  y 1/3  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No queda clara que la aplicación de esta combinación de ácidos sea siempre positiva, ya que en los casos en que esta capa no es muy fina también la aleación resulta excesivamente dañada por los ácidos, dejándola, en ocasiones, inservible para el posterior estudio mediante microscopía.

## 6.2 El adelgazamiento final

Los discos de 3mm que van a ser observados mediante el microscopio electrónico de transmisión tienen que ser muy delgados, ya que el espesor de la zona de observación no debe ser mucho mayor de 2000 Å si queremos que una fracción considerable de los electrones del haz pueda atravesar la muestra y formar la imagen (o difracción), o incluso mucho más fina si queremos obtener imágenes de alta resolución. Con cualquiera de los procesos anteriores es imposible obtener zonas que aseguren unas condiciones óptimas para la observación en el microscopio. Para conseguir el adelgazamiento final las técnicas más utilizadas, como ya se ha comentado

anteriormente, son el pulido electrolítico y el adelgazamiento iónico. Ambas han sido utilizadas en este trabajo, en ocasiones por separado, y otras de manera complementaria para la preparación de la misma muestra.

### 6.2.1 El pulido electrolítico

Esta técnica resulta ser un método relativamente rápido y efectivo ya que no provoca daños mecánicos a la muestra, aunque sólo puede ser utilizada en muestras conductoras.

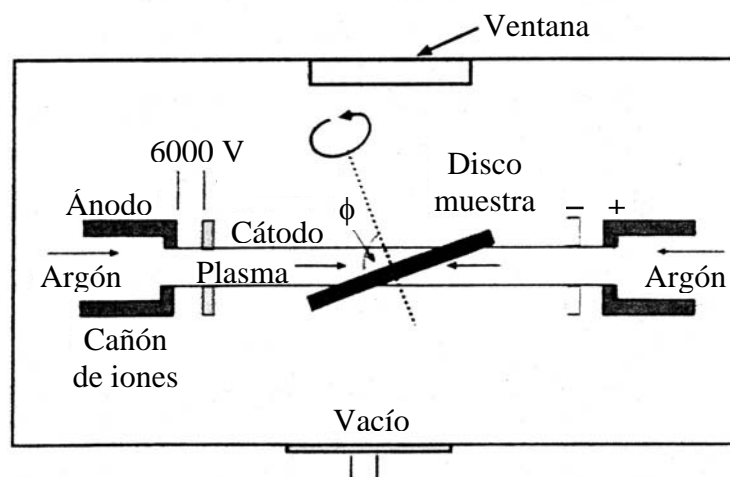
Consiste en aplicar un cierto voltaje a la muestra, que está sumergida en una disolución anódica, de manera que la intensidad que la atraviesa provoque un efecto de pulido. Al aplicar esta técnica se ha de procurar que el voltaje no sea ni demasiado grande, de manera que el efecto sea mayormente una perforación del material, ni demasiado pequeño, con lo que tendremos simplemente un ataque químico. Aunque se han probado diversos electrolitos, éste no parece ser el factor determinante en el pulido de las cintas. Habitualmente el más utilizado en nuestras muestras es una mezcla del 70% de metanol con 30% de ácido nítrico, aplicado en frío (entre  $-40$  y  $-50^{\circ}\text{C}$ , temperatura que se consigue congelando etanol mediante nitrógeno líquido, usándolo así de refrigerante) y aplicando un voltaje en la electrólisis entre 12 y 15V.

El tipo de pulido utilizado en las muestras de este trabajo es conocido como doble chorro, en el que el electrolito se bombea y lanza a chorro sobre cada cara de la muestra hasta que se forma un orificio, generalmente en la parte central del disco o alrededores. La zona de material que queda alrededor del mismo es, habitualmente, suficientemente delgada para permitir la observación por TEM. El equipo de pulido del grupo de Física de Materials de la U.I.B. a doble chorro (Struers Tenupol-2) lleva incorporado una célula fotoeléctrica con un regulador de sensibilidad para detectar la formación del orificio e interrumpir automáticamente el pulido. El flujo del electrolito debe de ser detenido inmediatamente para prevenir la pérdida del área delgada, y el disco debe de ser extraído rápidamente del electrolito y lavado con un disolvente (metanol en nuestro caso) para quitar cualquier capa residual que pueda permanecer en la superficie. Otra precaución aconsejable para obtener los mejores registros es observar

las muestras en un corto plazo de tiempo después del pulido electrolítico, ya que transcurridos algunos días se forma sobre la superficie una pequeña capa de óxido que deteriora la imagen del TEM.

### 6.2.2 El adelgazamiento iónico

La idea de esta técnica es bombardear la lámina delgada con iones energéticos, o átomos neutros, de manera que se desprenda material de nuestra muestra hasta que ésta sea suficientemente delgada como para ser estudiada en el microscopio (figura 18). Con esta técnica siempre tenemos una componente de penetración en el material añadida a la de adelgazamiento, aunque es posible minimizarla inclinando el plano del espécimen hacia la paralela del haz incidente. No obstante, aunque inclinaciones por debajo de  $5^\circ$  evitan adelgazamientos preferenciales, eso favorece otros efectos como la implantación iónica. Éste es un efecto imposible de evitar pero que se acentúa a bajos ángulos. La consecuencia es que la zona superficial queda alterada y, a menudo, dañada físicamente; de hecho la capa más superficial está a menudo amorfizada. De la misma forma es importante recordar que esta técnica no se aleja demasiado de los principios de la deposición iónica, con lo que no es difícil encontrar parte de material “basura”, que ha sido desprendido y arrastrado de alguna parte, redepositado sobre la zona observable de nuestra muestra.



**Figura 18.** Esquema del funcionamiento del adelgazador iónico con doble cañón, modelo similar al de GATAN disponible en los Serveis Científicotècnics de la U.I.B.

Las variables principales que pueden afectar al proceso de adelgazamiento iónico son la masa, energía, carga y ángulo de incidencia por lo que respecta al haz de iones, mientras que la densidad de masa, la masa atómica, la cristalinidad y la estructura atómica, así como su orientación, por parte de la muestra. El Ar es un gas que se utiliza a menudo para bombardear ya que es inerte, pesado, y que no se encuentra de manera natural en la mayoría de las muestras. Aunque la penetración de iones grandes es menor, no se ha de olvidar que también el daño es mayor. Adicionalmente es aconsejable emplear dispositivos de enfriamiento, siempre que sea posible, para el pulido de cualquier material, ya que en caso contrario se pueden alcanzar temperaturas en torno a los 200 °C debido al bombardeo por parte del haz iónico. Además, el enfriamiento ayuda a reducir la contaminación y el daño superficial por medio de la reducción de la migración atómica. También resulta conveniente usar 2 haces iónicos y rotar la muestra para evitar así la tendencia a obtener una estructura superficial.

## **7 Otro material experimental**

Para la realización de los tratamientos térmicos que aparecen en posteriores capítulos se han utilizado básicamente hornos, tanto tubulares como de mufla, y baños de sales fundidas.

Los hornos tubulares están especialmente indicados para realizar tratamientos térmicos en atmósfera controlada por la idoneidad y comodidad que representa su estructura. En este caso las muestras se colocan en un tubo de pírex o vidrio con un extremo cerrado, y se practica el vacío en el tubo con el material a tratar térmicamente dentro del mismo. En el otro extremo del tubo se coloca un tapón de goma atravesado por dos agujas metálicas, una de las cuales está conectada a una bombona de nitrógeno o argón (o a la bomba de vacío cuando se hace la extracción de aire) que introduce el gas deseado en el interior, mientras que por la segunda se expulsa de una manera controlada. Uno de los hornos tubulares disponibles tiene un controlador que permite programar rampas de temperatura así como tramos isoterms.

Para los procesos de cristalización se ha preferido el uso de baños de sales fundidas. La mezcla se encuentra en un recipiente resistente a altas temperaturas y en el interior de la misma se halla una resistencia conectada a una fuente de tensión ajustable. En las proximidades de la muestra se coloca un termopar que registra la temperatura del baño, ofreciendo un valor razonablemente fiable cuando la mezcla de sales sobrepasa el punto de fusión. Tanto el termopar como la fuente de tensión están conectados a un controlador de temperatura (PID), el cual se encarga de dar potencia automáticamente cuando la temperatura medida por el termopar es menor que la de consigna. El baño para tratamientos a temperaturas altas (590 - 900° C), empleado con más frecuencia, está formado por 50% de BaCl<sub>2</sub>, 25% de KCl y 25% NaCl, mientras que la mezcla para tratamientos a temperaturas bajas (160 – 550 °C) tiene una composición del 45% de NaNO<sub>2</sub> y un 55% de KNO<sub>3</sub>.

Ocasionalmente se han utilizado microscopios metalográficos para observar las superficies de las muestras. Estos microscopios son como los ópticos convencionales pero recogen la luz reflejada por el espécimen metálico (que por tanto no necesita tener un grosor muy limitado) en lugar de usar la luz transmitida como se usa en las muestras biológicas. También disponen de una vídeo-cámara conectada a un ordenador, con lo que se pueden registrar digitalmente fotos y vídeos.

Ocasionalmente se ha empleado el microscopio electrónico de barrido de los Serveis Científicotècnics de la U.I.B. para obtener, al igual que el óptico, imágenes de superficie de las muestras analizadas. La utilización de este microscopio tiene dos ventajas importantes respecto al anterior: una mejor resolución y una mayor profundidad de campo.

En el proceso de corte de material masivo en forma de lingotes se ha utilizado una sierra de baja velocidad ISOMET. Los discos, que finalmente realizan la labor de cortar, son metálicos y su filo está recubierto de partículas de diamante que van desgastando el material progresivamente. La posibilidad de modificar la velocidad de la rueda y la presión del material al cortar sobre la misma permite un cierto control en el proceso.



Para el pulido de superficies planas en materiales masivos es muy cómoda la utilización de un disco pulidor Struers Planopol-3, en el que se colocan papeles de lija de SiC humedecidos. Mediante un utensilio específico, o manualmente, se sostiene la muestra en contacto con el papel de lija que gira a una velocidad especificada por el usuario. Esto permite realizar el proceso de pulido rápida y eficazmente.

## Referencias

- [Bro88] Brown M.E. *Introduction to Thermal Analysis*. Chapman and Hall, Cambridge (1988)
- [Edin1] Edington J.W. *Practical Electron Microscopy in Materials Science, Monograph 2: Electron diffraction in the electron microscope*, Philips Technical Library
- [Edin2] Edington J.W. *Practical Electron Microscopy in Materials Science, Monograph 3: Interpretation of transmission electron micrographs*, Philips Technical Library
- [Hat00] Hatakeyama T. and Quinn F.X. *Thermal Analysis, fundamentals and applications to polymer science*, John Wiley & Sons, segunda edición (2000)
- [Höh96] Höhne G., Hemminger W. and Flammersheim H.J. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag (1996)
- [Jen96] Jenkins R. and Zinder R.L. *Introduction to X-Ray powder diffractometry*. John Wiley & Sons, (1996)
- [Lif99] Lifshin E. *X-ray characterization of materials*. Wiley-VCH (1999)
- [Per98] Pérez-Sáez R.B. *Tesis Doctoral*. Universidad del País Vasco (1998)

- [Pon92] Pons J. *Tesis Doctoral*. Universitat de les Illes Balears (1992)
- [Rec97] Recarte V. *Tesis Doctoral*. Universidad del País Vasco (1997)
- [Rei89] Reimer L. *Transmission Electron Microscopy*. Springer-Verlag (1989)
- [Wil94] Williams D.B. and Carter C.B. *Transmission Electron Microscopy (4 vol.)*. Plenum Press (1996)
- [Wun90] Wunderlich B. *Thermal Analysis*. Academic Press, inc. (1990)

# 3.- EFECTOS DEL ENVEJECIMIENTO

## EN CINTAS DE BASE Ni-Ti

### 1 Introducción

A pesar de que la transformación martensítica es cristalográficamente reversible, la presencia de histéresis revela la existencia de irreversibilidades durante la transformación. Por otra parte, en muchos casos, tanto la fase matriz como la martensita son fases metaestables. Estos dos aspectos pueden conducir a cambios microestructurales, como generación de dislocaciones u otros defectos por medio de la transformación en sí misma o precipitación de otras fases, efectos a los que la transformación puede ser altamente sensible (especialmente en los términos no químicos del balance termoelástico).

Para extender el dominio de aplicaciones de las aleaciones con memoria de forma es necesario mejorar las propiedades funcionales y su estabilidad. Algunas de estas tendencias para conseguirlo es alterar el grado de histéresis de la transformación, modificar las técnicas de fabricación (como en el caso del *melt-spinning*) o modificar de manera significativa el rango de las temperaturas de transformación (en particular existe bastante interés en incrementar éstas por encima de la temperatura ambiente). Sin embargo, y muy especialmente en estas últimas aleaciones, se hace necesario realizar un estudio de la estabilidad térmica de las mismas.

El estudio del envejecimiento de las aleaciones con memoria de forma no es una novedad, sin embargo, este tipo de experimentos no se han realizado con frecuencia en aleaciones fabricadas mediante *melt-spinning*, dado el corto tiempo que ha transcurrido desde que se introdujo la técnica en este tipo de materiales. Al igual que en los casos de las aleaciones fabricadas mediante métodos metalúrgicos convencionales, la finalidad del envejecimiento es estudiar la estabilidad térmica de las aleaciones y, en especial, su repercusión en la transformación martensítica. Para ello se han realizado

envejecimientos a 500 °C durante periodos de tiempo de hasta varios días, así como a temperaturas más moderadas, en el caso en que la degradación de la transformación fuese muy elevada (Ni-Ti-Hf). Los tratamientos térmicos a 500 °C suponen en realidad unas condiciones de uso mucho más severas de lo que habitualmente se podrían dar en aplicaciones convencionales, pero haciendo la hipótesis de que las fases estables y los efectos difusivos son los mismos que a temperaturas más bajas, sólo que con tiempos de activación menores, nos puede dar una idea de la evolución de la aleación durante el envejecimiento.

## 2 Procedimiento experimental

Cada una de las cintas sometidas a estudio fueron preparadas mediante la técnica de *melt-spinning* de flujo plano a partir de fragmentos de material producidos convencionalmente. Los principales parámetros del proceso de fabricación y de las cintas finales se muestran en la tabla 1. Para caracterizar las propiedades macroscópicas de la transformación en las cintas se ha utilizado calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis mecánico dinámico (DMA), mientras que para la evaluación de la estructura y la microestructura se han empleado difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

**Tabla 1.** Composición, parámetros de *melt spinning* y grosor de las cintas de las aleaciones estudiadas.

Aleación	NiTi	Ni <sub>45</sub> Ti <sub>50</sub> Cu <sub>5</sub>	Ni <sub>25</sub> Ti <sub>50</sub> Cu <sub>25</sub>	Ni <sub>50</sub> Ti <sub>32</sub> Hf <sub>18</sub>
Comp. medida (% at.)	Ni <sub>49.9</sub> Ti <sub>50.1</sub>	Ni <sub>45.1</sub> Ti <sub>49.9</sub> Cu <sub>5.0</sub>	Ni <sub>25.1</sub> Ti <sub>48.8</sub> Cu <sub>26.2</sub>	Ni <sub>50</sub> Ti <sub>32.3</sub> Hf <sub>17.7</sub>
Temp. fundición (°C)	1450	1430	1350	1360
Velocidad rueda (m/s)	19	19	23	19
Presión de eyección (hPa)	180	200	200	200
Grosor (μm)	33 ± 3	41 ± 5	35 ± 5	35 ± 3

Para realizar las medidas de calorimetría se cortaron varios trozos de cada cinta, de manera que la masa total fuese aproximadamente 12 mg (22 mg para el Ni<sub>25</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>25</sub>), y se encapsularon en aluminio con la finalidad de conseguir simultáneamente una cantidad suficiente de material y asegurar un buen contacto

térmico. Se llevaron a cabo envejecimientos para cada uno de los materiales en un horno tubular con un flujo continuo de nitrógeno (argón en el caso de Ni-Ti-Cu25). Para evitar problemas relacionados con una posible inhomogeneidad de las cintas, característica que necesitaría un estudio más detallado, se usaron las mismas muestras de cada aleación durante todo el proceso de envejecimiento, de manera que los tiempos y los ciclos a lo largo de la historia de la muestra se han ido acumulando. Para cada tiempo de tratamiento térmico se realizaron dos ciclos completos en el DSC en flujo de nitrógeno, verificando así la reproducibilidad de los registros. Dichos ciclos, realizados a un ritmo de 10 °C/min, alcanzaron una temperatura máxima de 100 °C para las muestras de Ni-Ti-Cu25, 130 °C para las muestras de NiTi y Ni-Ti-Cu5 y 260 °C para la cinta de Ni-Ti-Hf.

Las muestras para las medidas del análisis mecánico dinámico fueron cortadas de las cintas originales en tiras de unos 10 mm de largo por 2 mm de ancho para realizar los experimentos en el modo de extensión. Al igual que en los experimentos de calorimetría, se utilizaron las mismas muestras durante todo el proceso de envejecimiento, con vistas a la misma finalidad. También se completaron dos ciclos para cada medida con un esfuerzo estático de 2.4 MPa, un esfuerzo dinámico de 2 MPa y una frecuencia de 1 Hz. Las temperaturas máximas alcanzadas durante las medidas fueron de 130 °C en las aleaciones de NiTi y Ni-Ti-Cu5 y 300 °C en la de Ni-Ti-Hf.

Las muestras para TEM se obtuvieron a partir de tiras anchas de las cintas iniciales que se cortaron y trataron térmicamente a 500 °C para cortar posteriormente discos de 3 mm de diámetro. Estas muestras se pulieron electrolíticamente y/o mediante el adelgazador iónico. El electrolito utilizado para las muestras estudiadas estaba compuesto por un 30% de ácido nítrico y un 70% de metanol, aplicándose una tensión entre los electrodos de unos 15 V y siendo la temperatura de trabajo entre -30 y -40 °C. En numerosas muestras también se empleó el adelgazador iónico como método complementario al pulido electrolítico. Los discos pulidos se sometieron a observaciones en el microscopio de transmisión Hitachi H600 operando a 100 kV. Algunas muestras de Ni-Ti-Cu25 se han observado en un JEOL 3010 a 300 kV (de la Universidad de Silesia, Katowice, Polonia) y en un JEOL 2011 a 200 kV (UIB).

Otras tiras largas se cortaron directamente de las cintas y se colocaron, sin tratamiento térmico previo, en los difractómetros de rayos X Siemens D5000, tanto en el de temperatura ambiente como en el de alta temperatura, operando a 40 kV y 30 mA. Los difractogramas a temperatura ambiente se registraron desde los  $10^\circ$  hasta los  $130^\circ$  (para  $2\theta$ ), midiendo durante 10 segundos a cada paso de  $0.05^\circ$  (desde  $10$  a  $90^\circ\text{C}$  midiendo durante 3 segundos cada  $0.05^\circ$  en el caso del Ni-Ti-Cu25). El rango de ángulos analizado con el aparato de alta temperatura es el mismo que el anterior, y el tiempo empleado para el barrido continuo fue de 30 minutos.

### 3 Resultados y discusión

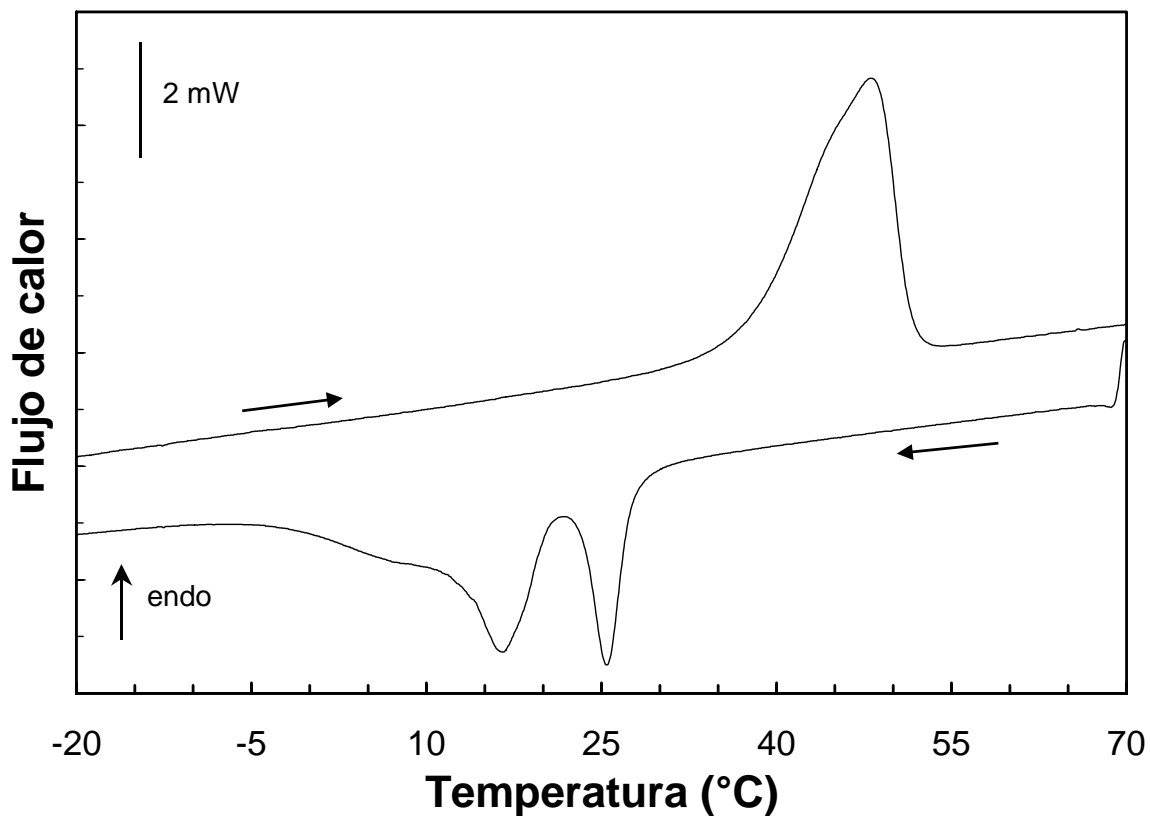
#### 3.1 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$

El primer paso en la caracterización de un material pasa por conocer el estado inicial del mismo antes de realizar algún tipo de tratamiento térmico o mecánico. Para ello, intentaremos conocer las fases existentes y la microestructura de la aleación mediante diversas técnicas.

##### 3.1.1 Caracterización de las fases

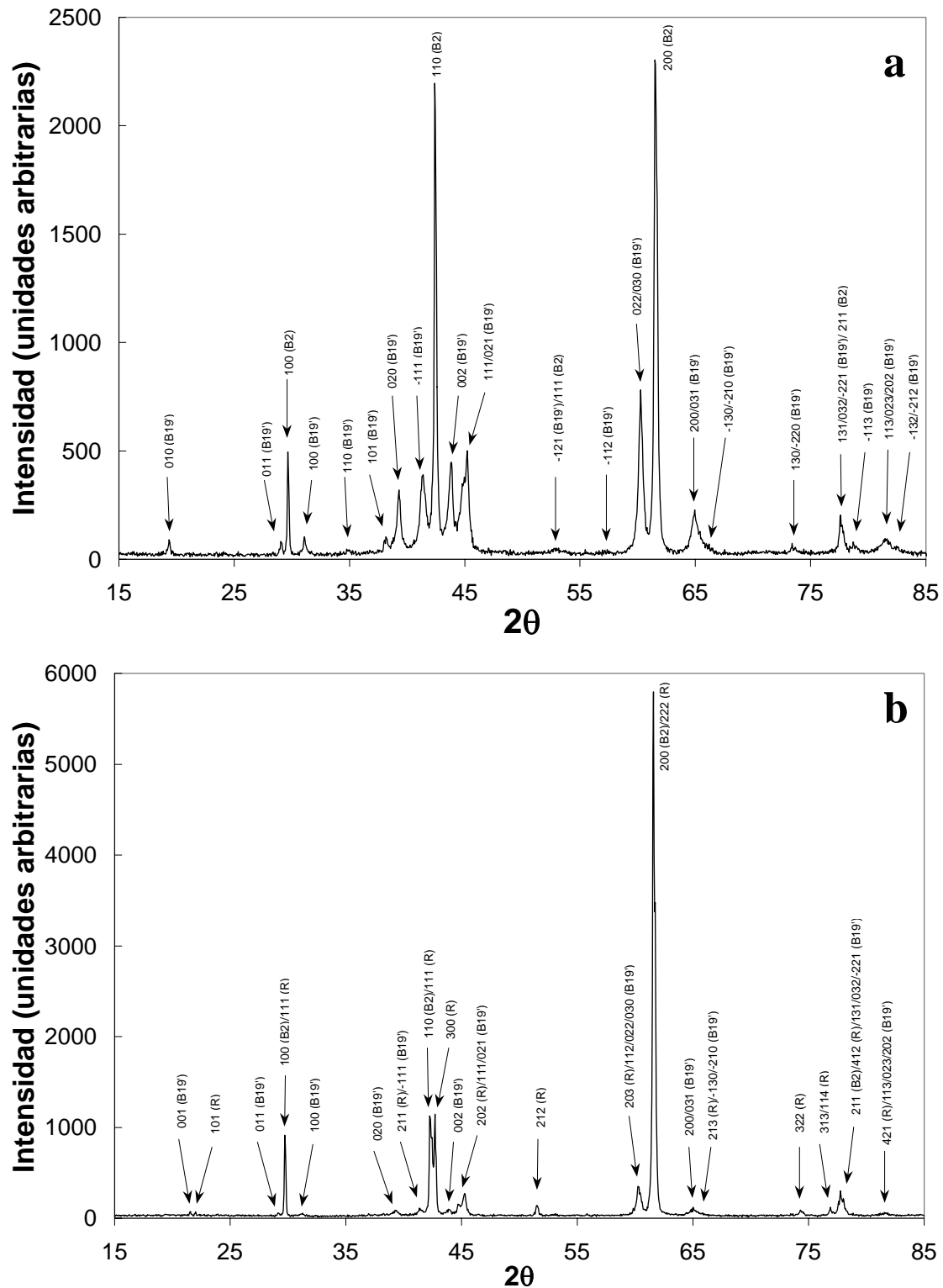
En la figura 1 podemos observar el registro de un ciclo de transformación martensítica obtenido con el DSC en la aleación equiatómica sin tratamiento térmico previo. El doble pico que aparece en la transformación directa, podría manifestar la existencia de fase R y, por tanto, una transformación directa múltiple, por lo que es necesario realizar una identificación de las fases presentes en la transformación antes de los experimentos de envejecimiento. Para ello se ha empleado una técnica de caracterización estructural, como la difracción de rayos X. Se han tomado dos registros a temperatura ambiente, uno viniendo desde nitrógeno líquido, una temperatura más baja que  $M_f$  (figura 2.a), y otro desde  $100^\circ\text{C}$ , una temperatura superior a  $A_f$  (figura 2.b).

En ambas gráficas encontramos una mezcla de fases lo que dificulta la indexación de los difractogramas. Tomando como punto de partida los parámetros de la literatura para las fases B2, R y B19', es posible identificar todos los picos importantes



**Figura 1.** Registros de la transformación directa e inversa obtenidos en el calorímetro para la cinta de Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> sin tratamiento térmico inicial.

presentes en los resultados de la figura 2. Una vez identificados los picos, podemos ajustar los parámetros de red para que, mediante mínimos cuadrados, se obtenga el mejor resultado posible. Este análisis nos permite afirmar que en la figura 2.a hay una combinación de dos fases: una cúbica con parámetro de red  $a = 3.01 \text{ \AA}$  y otra monoclinica con parámetros  $a = 2.88 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.62 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.12 \text{ \AA}$  y  $\gamma = 96.8^\circ$ . Los valores finales obtenidos no difieren significativamente de los que se pueden encontrar en otros trabajos realizados en materiales fabricados convencionalmente:  $a = 2.883 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.117 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.623 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.8^\circ$ ;  $a = 2.889 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.120 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.622 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.8^\circ$ ;  $a = 2.885 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.662 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.120 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 96.8^\circ$ ;  $a = 2.884 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.110 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.665 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.1^\circ$ ;  $a = 2.898 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.108 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.646 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.78^\circ$  [Lar98] (nótese que la elección de los ejes puede originar resultados aparentemente distintos para  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , pero que son equivalentes entre sí).



**Figura 2.** Difractogramas realizados a temperatura ambiente después de enfriar en nitrógeno líquido (a) y de calentar 2 minutos a 100 °C (b) para la cinta de NiTi. Los picos más representativos han sido identificados y están señalados en las gráficas.

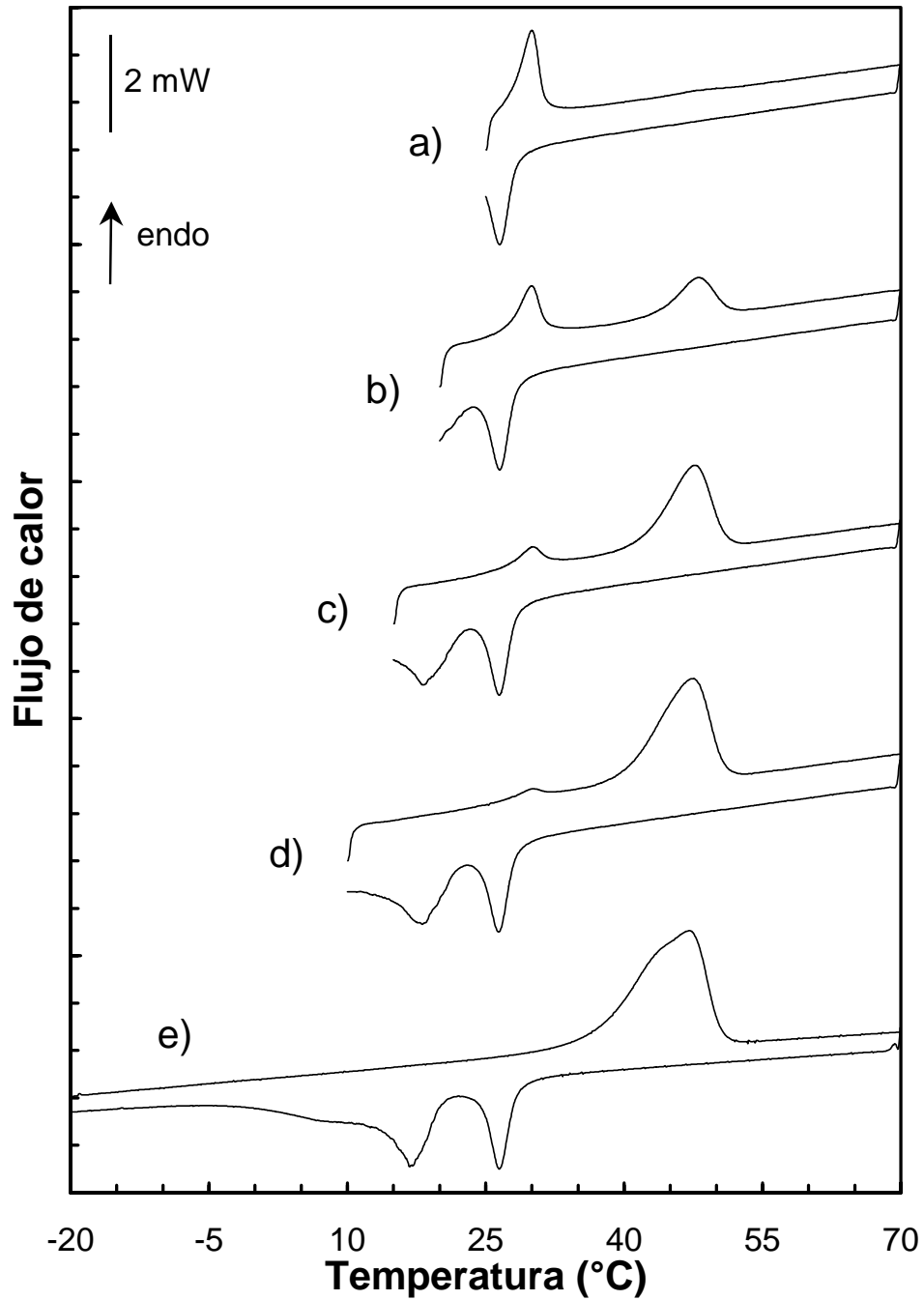


Operando de la misma manera que con el difractograma anterior, podemos identificar las dos fases predominantes que se encuentran en la figura 2.b: la fase cúbica encontrada anteriormente y la fase R, cuyos parámetros en forma de estructura hexagonal (la celda unidad es trigonal) son  $a = b = 7.32 \text{ \AA}$  y  $c = 5.26 \text{ \AA}$ . También se encuentran trazas muy pequeñas que se pueden explicar con la existencia de pequeñas cantidades de la martensita cuyos parámetros se han calculado a partir de la figura 2.a.

Otro aspecto importante, una vez conocidas las fases presentes, es la determinación de la secuencia de transformación. Con esta finalidad se ha realizado un experimento de ciclos parciales. Al solaparse los dos picos producidos en el enfriamiento, es presumible que los resultados no sean limpios, pero sí que nos pueden dar información útil al respecto, por ejemplo de la secuencia de transformación. Estos ciclos han sido realizados a  $5 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$  para asegurar un control más fino de la temperatura y se muestran en la figura 3.

En el primero de los ciclos (figura 3.a) se ha realizado un enfriamiento hasta justo antes de finalizar el primer pico de la transformación directa y un posterior calentamiento. En esta etapa se observa la aparición de un pico en la retransformación a una temperatura significativamente más baja que el pico de la figura 1. El proceso muestra una histéresis muy pequeña (la diferencia entre picos es menor que  $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y la energía de transformación es también muy pequeña (alrededor de los  $5 \text{ J/g}$ , calculado a partir del calentamiento de la figura 3.a en el que la retransformación no se inicia en un estado monofásico), como habitualmente se ha observado en la fase R [Fuk92, Liu97]. Si se continúa enfriando más en sucesivos ciclos hasta que aparezca el segundo pico (figuras 3.b-d), se aprecia un nuevo pico a una temperatura notablemente superior (coincidente con el que teníamos en el registro de la muestra sin tratamiento térmico inicial, figura 1). Además, la altura del que observábamos en la figura 3.a decrece de manera progresiva a medida que se alcanzan temperaturas más bajas y completamos el segundo pico de la transformación directa. Al prolongar el enfriamiento hasta llegar al final de la transformación directa (figura 3.e), el resultado es la completa desaparición del pico que teníamos inicialmente en el calentamiento en la figura 3.a, aunque sigue siendo visible el que aparece al enfriar. Estos resultados confirman la existencia de más

de dos fases implicadas en el proceso y, asimismo, nos permiten imaginar una secuencia de transformación.



**Figura 3.** Ciclos parciales realizados en el DSC desde y hasta 70°C, enfriando a 25 °C (a), 20 °C (b), 15 °C (c), 10 °C (d) y hasta el final de la transformación (e). La muestra de Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> no tiene ningún tratamiento térmico previo.

La fase de temperatura alta (que llamaremos ya austenita o B2) transforma a una fase intermedia (fase R). Si no proseguimos con el enfriamiento y calentamos otra vez podemos observar la transformación inversa ( $R \rightarrow B2$ ). De hecho, la figura 3.a nos muestra únicamente la transformación  $B2 \leftrightarrow R$ . Si continuamos bajando la temperatura se aprecia el pico que correspondería a la aparición de una tercera fase (martensita B19'). La disminución del pico (previamente identificado como  $R \rightarrow B2$  en la figura 3.a) a costa de uno nuevo nos hace pensar que, en realidad, este segundo pico que detectamos en el enfriamiento en 3.b-d es consecuencia de la transformación  $R \rightarrow B19'$ , y el nuevo pico encontrado en el calentamiento corresponde a la transformación  $B19' \rightarrow B2$ . Al final de la transformación que hemos identificado como  $R \rightarrow B19'$  es posible observar como una especie de doble etapa, un pico con estructura interna, que también parece estar presente en la retransformación  $B19' \rightarrow B2$ . Sin embargo con estos experimentos, y dado el solapamiento total de los picos, no es posible confirmar con total seguridad si esta anomalía se debe a una transformación a una segunda estructura martensítica o de la martensita B19' previamente encontrada pero que tiene lugar a temperaturas ligeramente diferentes. Asimismo se podría pensar que la parte del pico que tiene lugar a baja temperatura (de los dos que se producen en  $R \rightarrow B19'$ ) podría provenir de una transformación  $B2 \rightarrow B19'$ , mientras que la parte que se desarrolla a alta temperatura provendría de la transformación  $R \rightarrow B19'$ . Pero después de envejecer 40 horas a 500 °C, la altura del pico a temperaturas bajas es netamente superior al primero y, en cambio, la transformación a la fase R no sufre cambios notables, por lo que parece lógico pensar que ambos picos provienen de R.

Para confirmar o descartar la secuencia de transformación anteriormente sugerida se ha realizado un difractograma del material en intervalos pequeños de temperatura. En el experimento de enfriamiento se ha ido desde 21 °C hasta -79 °C en intervalos de 5 °C, aproximadamente, mientras que en el de calentamiento se ha ido desde -30 °C hasta 25 °C en intervalos también de 5 °C. Una selección de difractogramas de este experimento se encuentra en la figura 4, en la cual se puede observar la evolución de los picos representativos de las fases que aparecen en la transformación directa (figuras 4.a-4.d) y en la inversa (figuras 5.a-5.c).

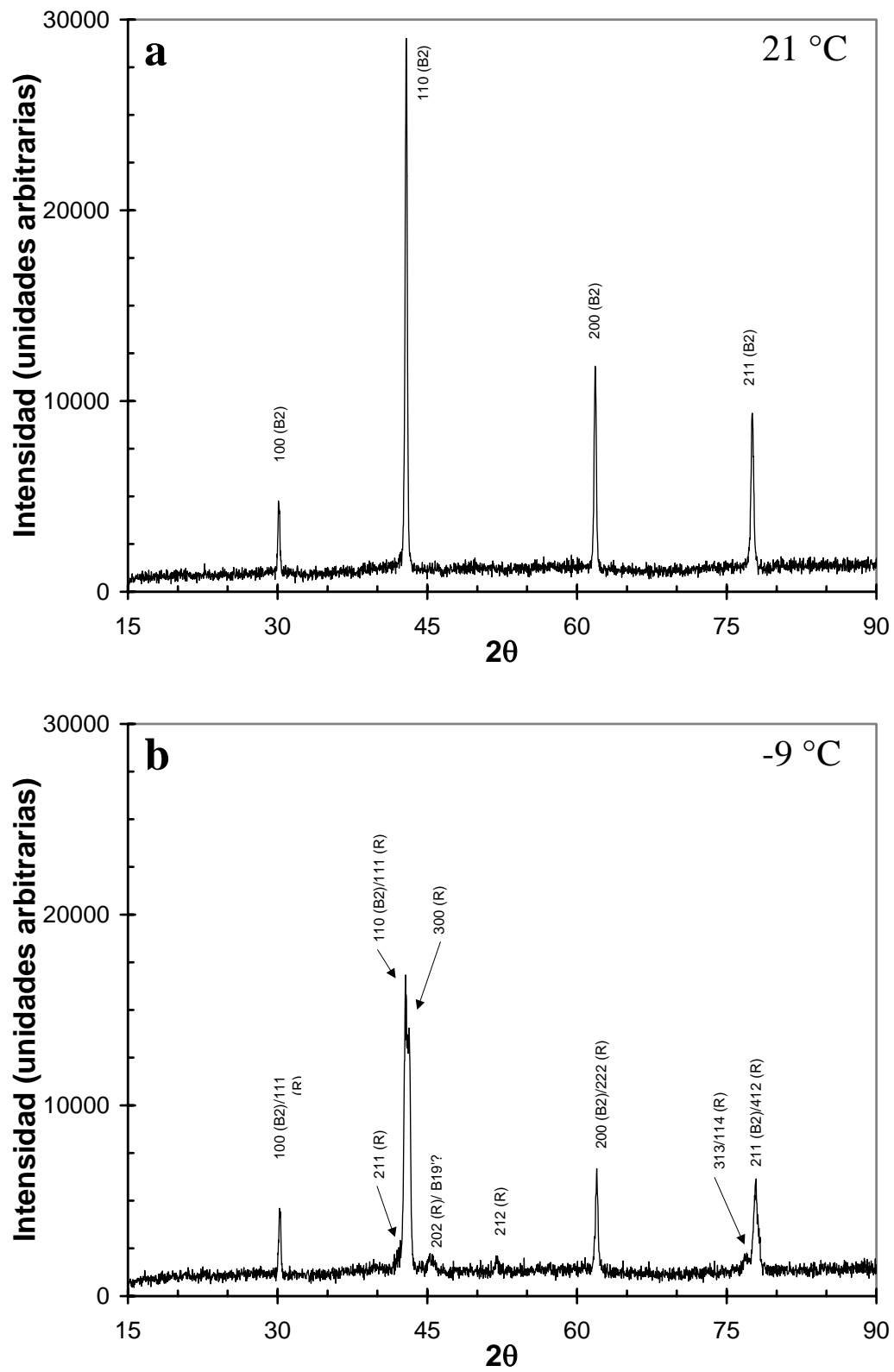
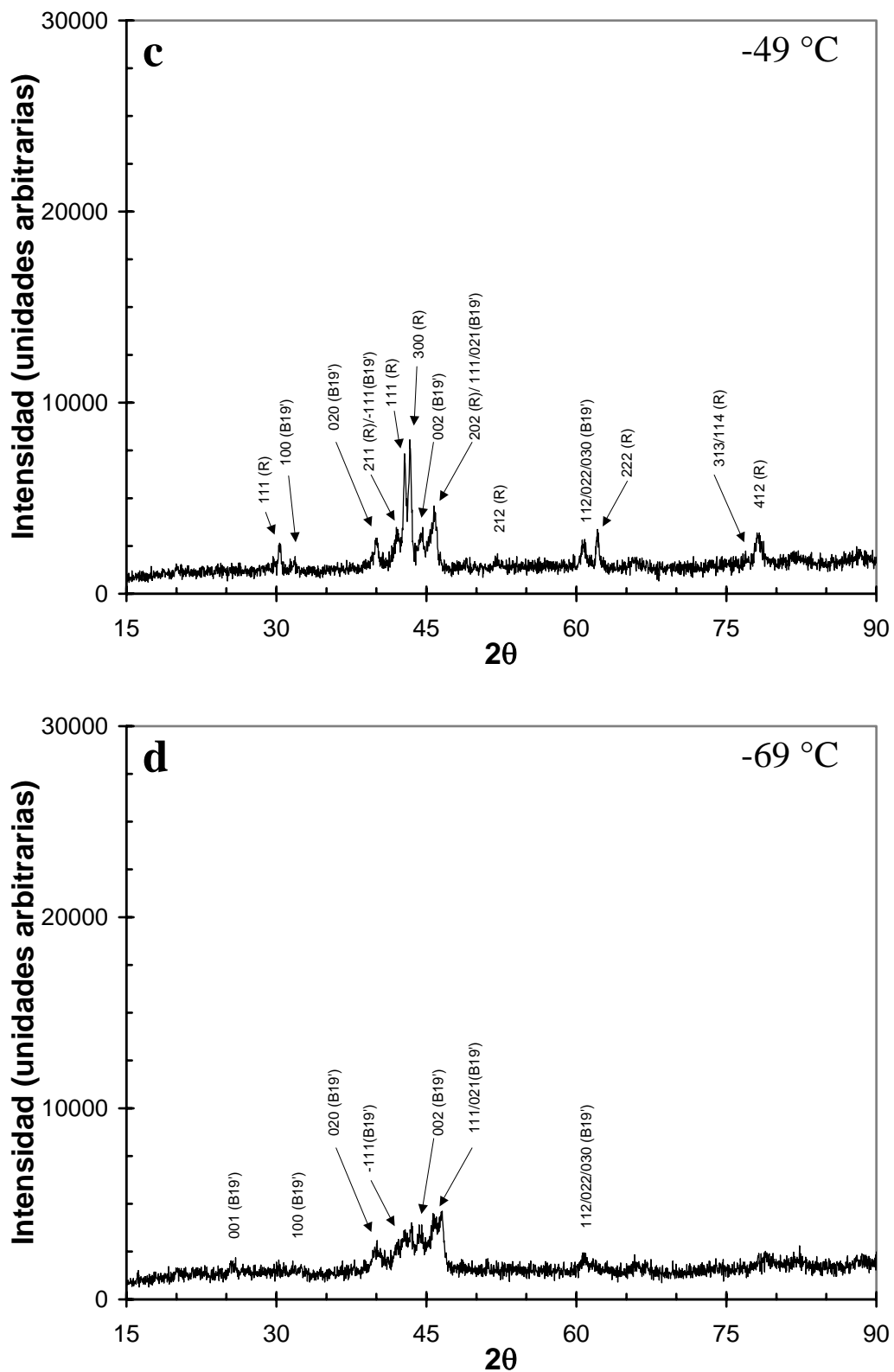


Figura 4.a y 4.b



**Figura 4.** Ejemplos de difractogramas obtenidos durante la transformación directa de una cinta de Ni-Ti equiatómica. En (a) el material está en austenita, en (b) aparecen picos de la fase R y en (c) la aleación está mayormente en martensita. En (d) sólo se detecta contribución de la fase de baja temperatura.

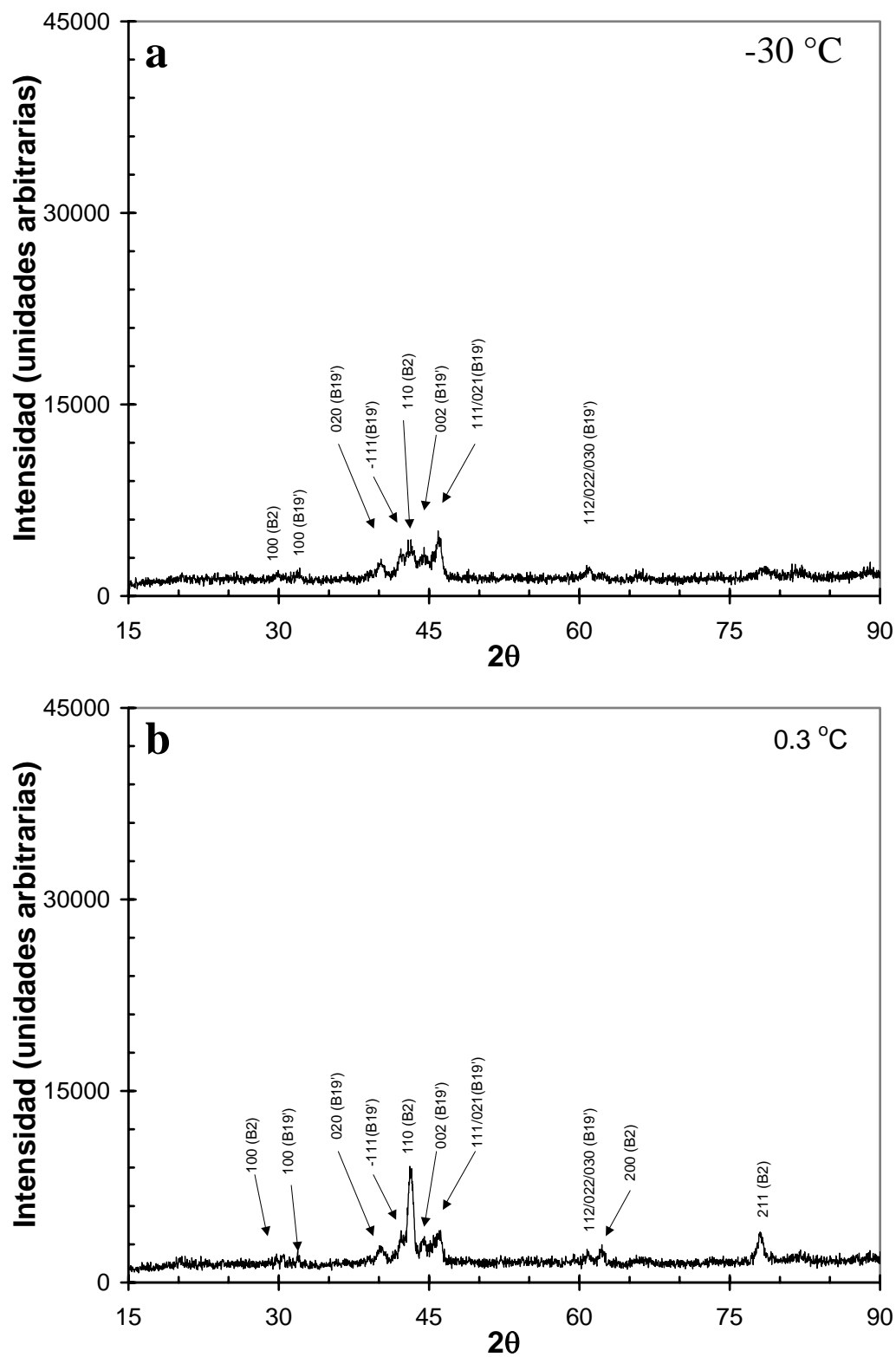
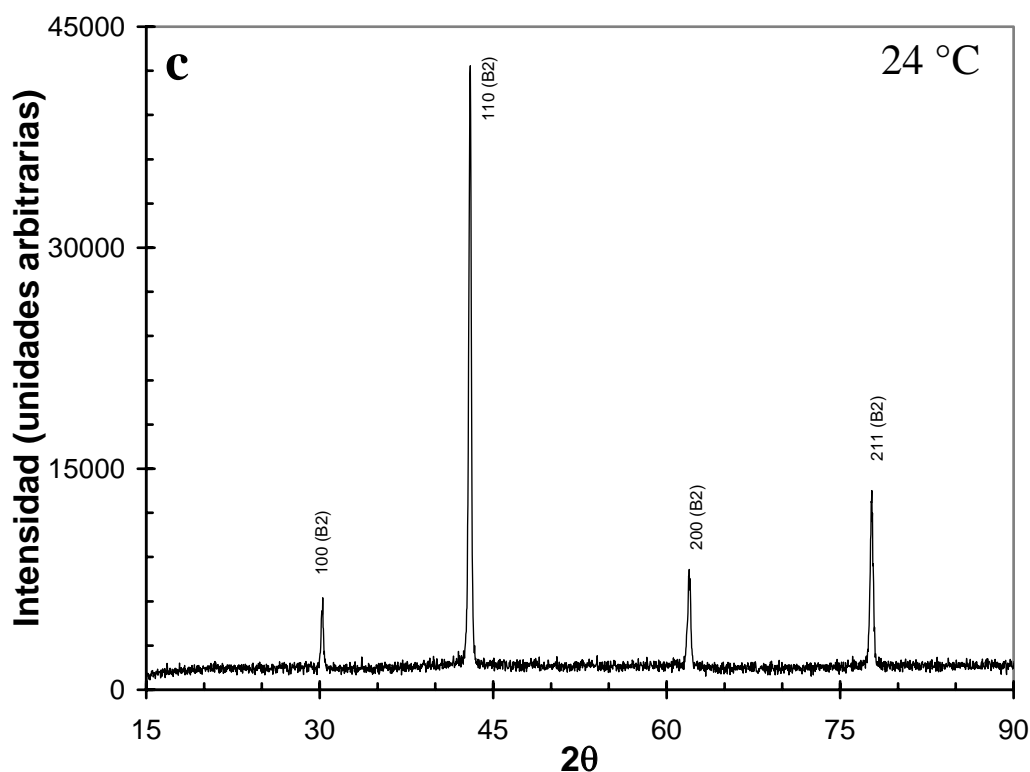


Figura 5.a y 5.b



**Figura 5.** Selección de difractogramas realizados durante un calentamiento en una cinta de NiTi a una temperatura a la cual el material se encuentra en martensita (a) una mezcla de martensita y austenita (b) y austenita (c).

La calidad de estos difractogramas no es tan buena como los que aparecen en la figura 2. Sin embargo el único objetivo de este experimento es, como se ha mencionado anteriormente, comprobar la secuencia de transformación. El paso de B2 a fase R es complicado de observar mediante difracción de rayos X, ya que las posiciones de los picos es similar. El desdoblamiento que se produce en torno al pico 110 de B2 (el cual se puede distinguir al pasar de la figura 4.a a la 4.b) es una manera extendida de detectar esta transformación [Har95]. Asimismo aparecen unas reflexiones extras muy poco intensas pertenecientes a esta fase. El descenso progresivo de la temperatura provoca una disminución de la intensidad de los picos de austenita/fase R en favor de los de martensita, que comienzan a verse en 4.c y, de manera aún menos clara, en 4.d. Con este experimento, dada la calidad de los resultados, no es posible distinguir la presencia de una hipotética fase nueva responsable del segundo pico en la transformación  $R \rightarrow B19'$  cuyos picos pudieran estar situados, eventualmente, en posiciones diferentes de la fase B19'.

En los difractogramas registrados en un proceso de calentamiento, los cuales se muestran en las figuras 5.a y 5.c, es posible observar una vez más la evolución de las reflexiones asociadas a las fases implicadas en la transformación. En este caso partimos de la fase martensítica (5.a) y comienzan a aparecer picos de la fase de alta temperatura, sin ser posible apreciar el desdoblamiento del pico situado en torno a los  $43^\circ$  (5.b) que nos indicaría la presencia de fase R. Los picos de austenita aparecen progresivamente sustituyendo a los de martensita hasta la situación final (5.c).

Asimismo, varios de los diagramas de difracción de electrones realizados en zonas donde la aleación estaba en martensita se han podido indexar correctamente utilizando los parámetros de la fase obtenidos mediante difracción de rayos X, confirmando así la estructura B19' de la martensita.

### 3.1.2 Medidas calorimétricas de la evolución en función del tiempo de envejecimiento

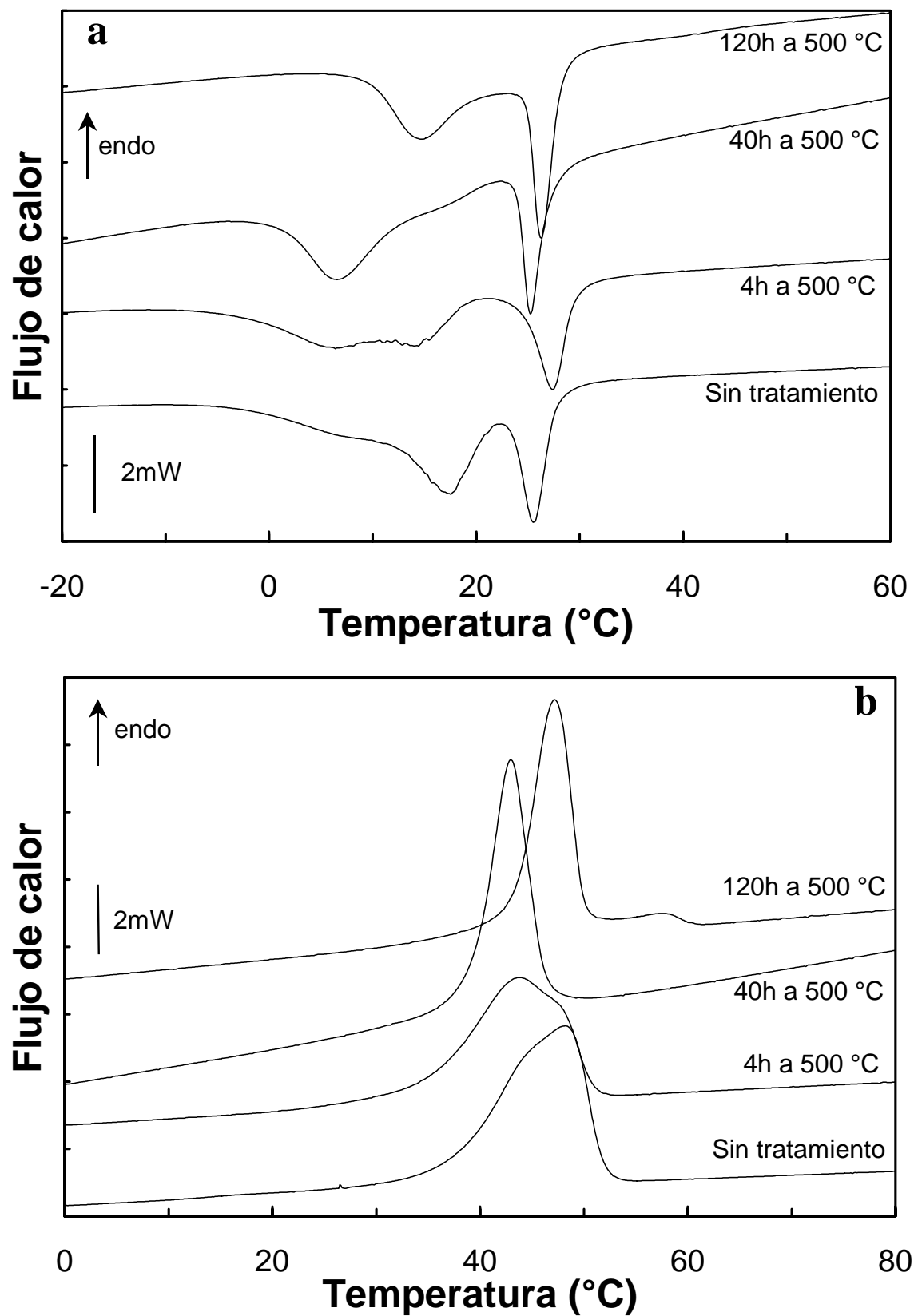
Una vez realizada la identificación de las fases presentes se procedió al estudio de la evolución de la transformación en función del tiempo de envejecimiento a  $500^\circ\text{C}$ . En la tabla 2 podemos observar los datos más significativos de las transformaciones directa e inversa que han sido registrados en el calorímetro para cada uno de los tiempos de envejecimiento. Se han seleccionado las temperaturas de pico (en su caso las temperaturas de los múltiples picos, incluyendo aquellas inflexiones importantes en la forma de los mismos), del comienzo de la transformación y de la finalización. También se ha considerado de interés incluir las variaciones de entropía y entalpía totales asociados a la transformación completa. Para hallar estos datos se ha aplicado una línea de base rectilínea a cada uno de los registros y posteriormente se ha calculado la temperatura del pico. Integrando mediante la ecuación 3 del capítulo 2 obtenemos la variación de entropía (para la entalpía se ha utilizado la misma fórmula pero sin dividir por la temperatura en el integrando). El inicio y final de la transformación se calcula mediante la desviación visual de la curva respecto la mencionada línea de base.



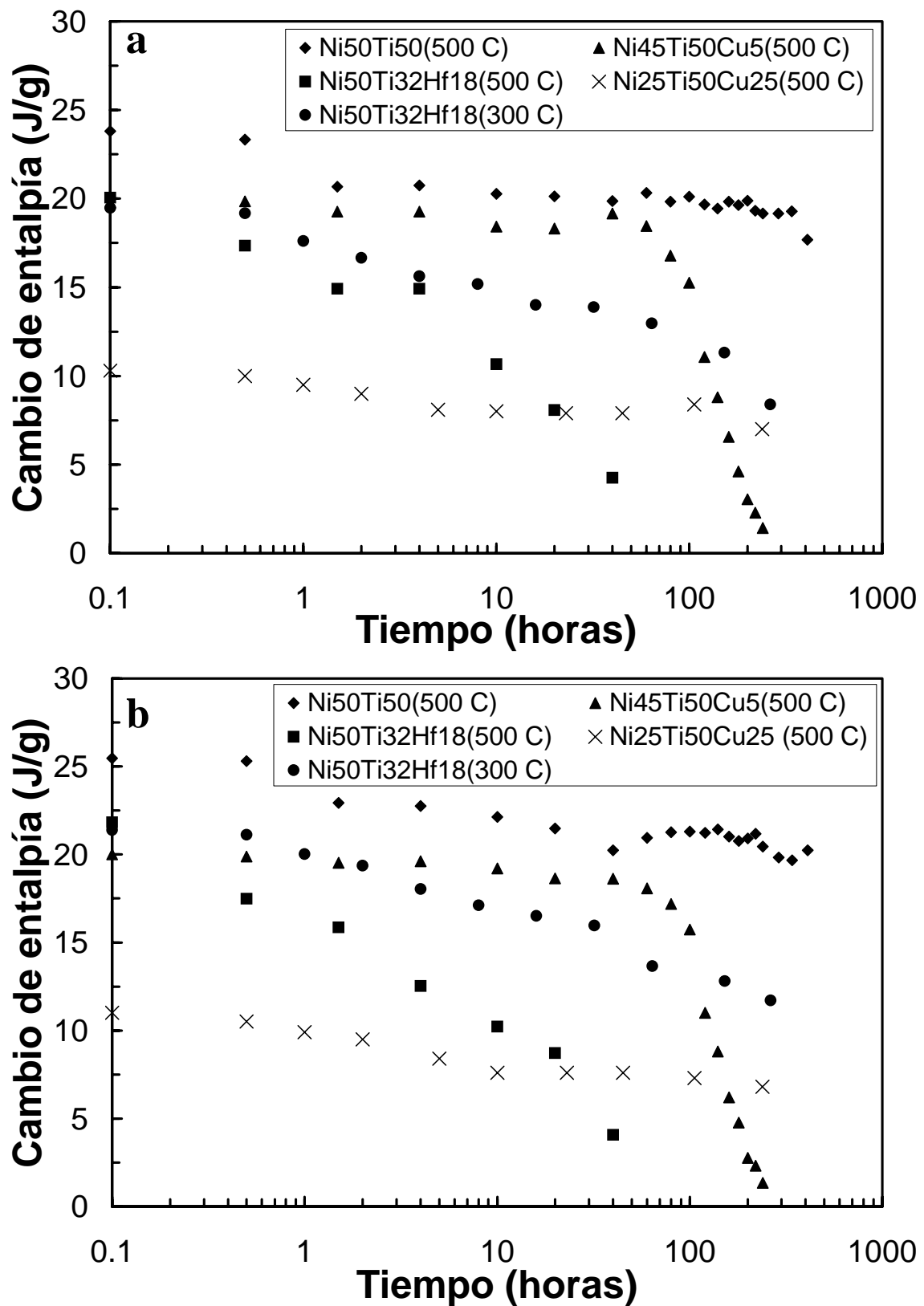
**Tabla 2.** Temperaturas de los picos de la curva calorimétrica, temperaturas de principio ( $R_s$ ) y final de la transformación ( $M_f$ ), temperaturas de inicio ( $A_s$ ) y final ( $A_f$ ) de la retransformación, cambios de entalpía y entropía de los procesos de calentamiento y enfriamiento en función de los tiempos de envejecimiento de la muestra de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ .

$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$										
Tiempo Envejec. (horas)	Transformación directa					Transformación inversa				
	Pico (°C)	$R_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$ \Delta H $ (J/g)	$ \Delta S $ (J/gK)	Pico (°C)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$ \Delta H $ (J/g)	$ \Delta S $ (J/gK)
As rec.	26 <sup>R</sup> /17	38	-12	24	0.082	48	8	57	25	0.080
0.5	27 <sup>R</sup> /16	38	-15	23	0.081	45	10	55	25	0.080
1.5	28 <sup>R</sup> /15/7	36	-12	21	0.072	44	10	55	23	0.073
4	28 <sup>R</sup> /14/7	37	-17	21	0.072	44	16	55	23	0.072
10	26 <sup>R</sup> /5	38	-16	20	0.071	42	15	59	22	0.071
20	25 <sup>R</sup> /5	36	-15	20	0.070	42	15	58	21	0.069
40	25 <sup>R</sup> /7	38	-8	20	0.069	43	21	54	20	0.065
60	25 <sup>R</sup> /9	44	-9	20	0.070	44	19	58	21	0.067
80	26 <sup>R</sup> /13	48	-6	20	0.068	47/55	18	61	21	0.067
100	29 <sup>R</sup> /17	48	2	20	0.068	50/59	19	63	21	0.067
120	26 <sup>R</sup> /15	47	-2	20	0.067	47/58	16	63	21	0.067
140	27 <sup>R</sup> /16	48	-3	19	0.065	48/59	16	64	21	0.068
160	28 <sup>R</sup> /18	48	-7	20	0.067	50/60	21	65	21	0.066
180	28 <sup>R</sup> /19	49	-2	20	0.066	50/61	22	66	21	0.064
200	29 <sup>R</sup> /20	48	0	20	0.066	51/62	19	66	21	0.065
220	33 <sup>R</sup> /25	49	6	19	0.063	56/64	17	69	21	0.065
240	29 <sup>R</sup> /21	48	-3	19	0.064	52/62	23	67	20	0.063
290	29 <sup>R</sup> /23	49	-1	19	0.064	53/63	24	58	20	0.061
340	28 <sup>R</sup> /22	48	-4	19	0.064	52/62	23	68	20	0.061
410	27 <sup>R</sup> /21	50	-2	18	0.059	50/61	21	68	20	0.062
<sup>R</sup> pico correspondiente a la transformación B2 → R										

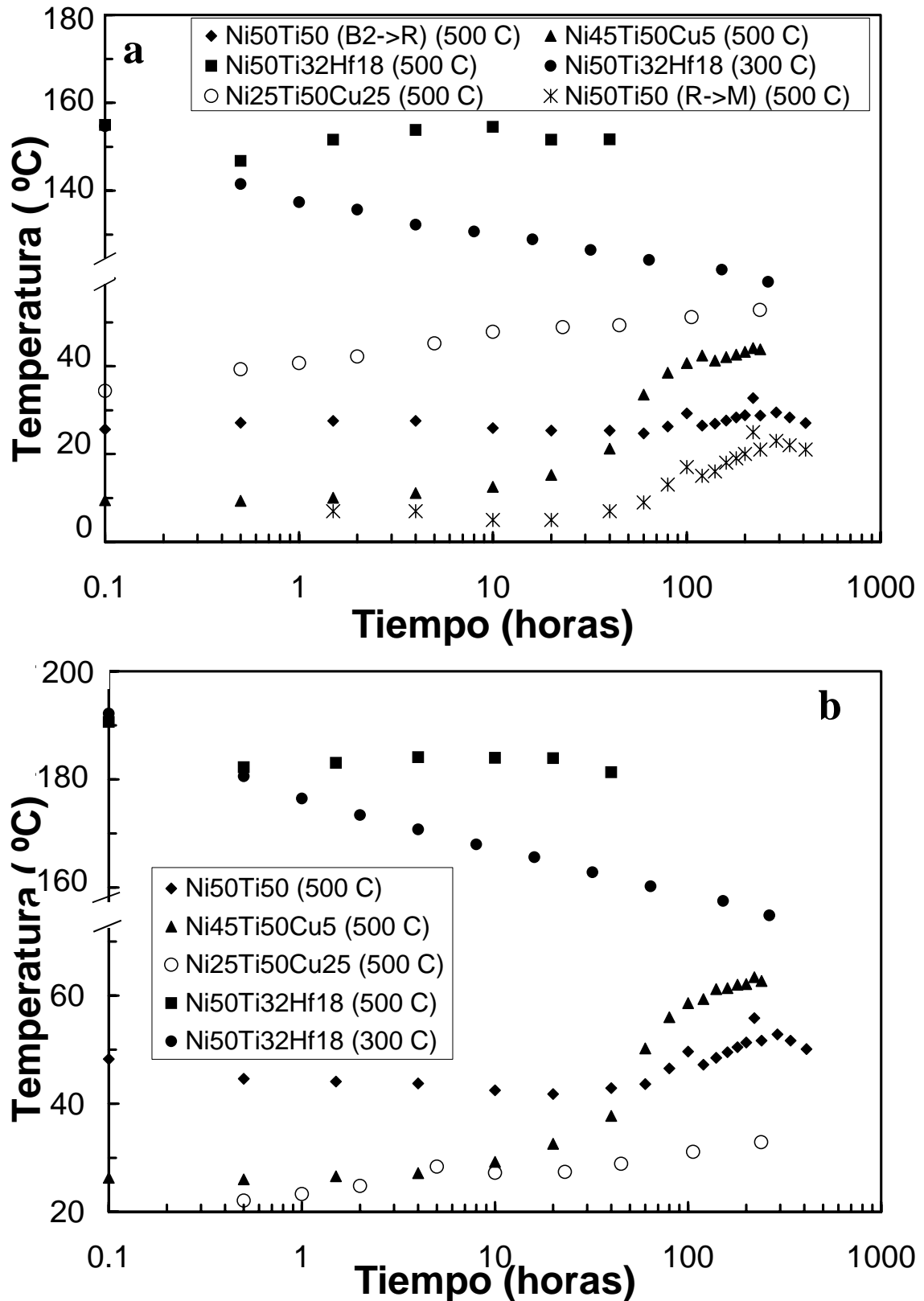
Una muestra gráfica de la evolución de los termogramas con el envejecimiento a 500 °C se muestra en la figura 6, donde se ha hecho una selección de los registros más significativos para poder observar, si bien no toda la evolución, sí algunas etapas importantes de la misma. Asimismo, las figuras 7 y 8 muestran las evoluciones de las temperaturas de pico de transformación y del calor de transformación en función del tiempo del tratamiento térmico para la cinta equiatómica, como para las otras aleaciones que se tratarán más adelante.



**Figura 6.** Conjunto de termogramas correspondientes a las transformaciones directa (a) e inversa (b) del  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$  a diversos tiempos de envejecimiento a 500 °C.



**Figura 7.** Evolución de  $|\Delta H|$  medida en el calorímetro durante los registros de las transformaciones (a) y retransformaciones (b) de las diferentes aleaciones estudiadas en función del tiempo de tratamiento térmico. Para el Ni-Ti-Hf se incluyen dos temperaturas: 500 °C y 300 °C.



**Figura 8.** Evolución de la temperatura del pico principal en las curvas calorimétricas registradas durante las transformaciones directas (a) e inversas (b) para las diferentes aleaciones en función del tiempo de envejecimiento. Para el Ni-Ti-Hf hay dos tratamientos térmicos diferentes: uno a 500 °C y otro a 300 °C.

Para el  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ , como se ve en las figuras 7 y 8, sólo se han llegado a observar ligeros cambios en las temperaturas de transformación y en la variación de la entalpía, incluso después de superados los 17 días de envejecimiento. La característica más notable en las primeras etapas es la evolución del pico asociado con la transformación  $R \rightarrow B19'$ . Como ya se había mencionado con anterioridad, este pico tiene una inflexión que hace pensar en una transformación más compleja. En el enfriamiento, tras las primeras etapas del envejecimiento, se ve claramente la aparición de un pico más intenso en la posición en la que aparecía la inflexión. Además, el nuevo pico aparece a costa del que ya existía previamente en el estado sin tratamiento térmico, y evoluciona hasta la extinción del original. Una vez desarrollado el pico, éste evoluciona hacia temperaturas de transformación mayores con el tiempo de envejecimiento, constituyendo lo que es el cambio más significativo a lo largo del envejecimiento.

Por otra parte, tanto la temperatura de transformación del cambio de fase  $B2 \rightarrow R$ , así como su forma en el termograma a lo largo de los diferentes tiempos de tratamiento térmico, no varían apreciablemente. Esto se corresponde bastante bien con otros trabajos en los que se observa que esta parte de la transformación resulta más estable al envejecimiento [Liu99] y al ciclado térmico [McC941] que la propia transformación martensítica.

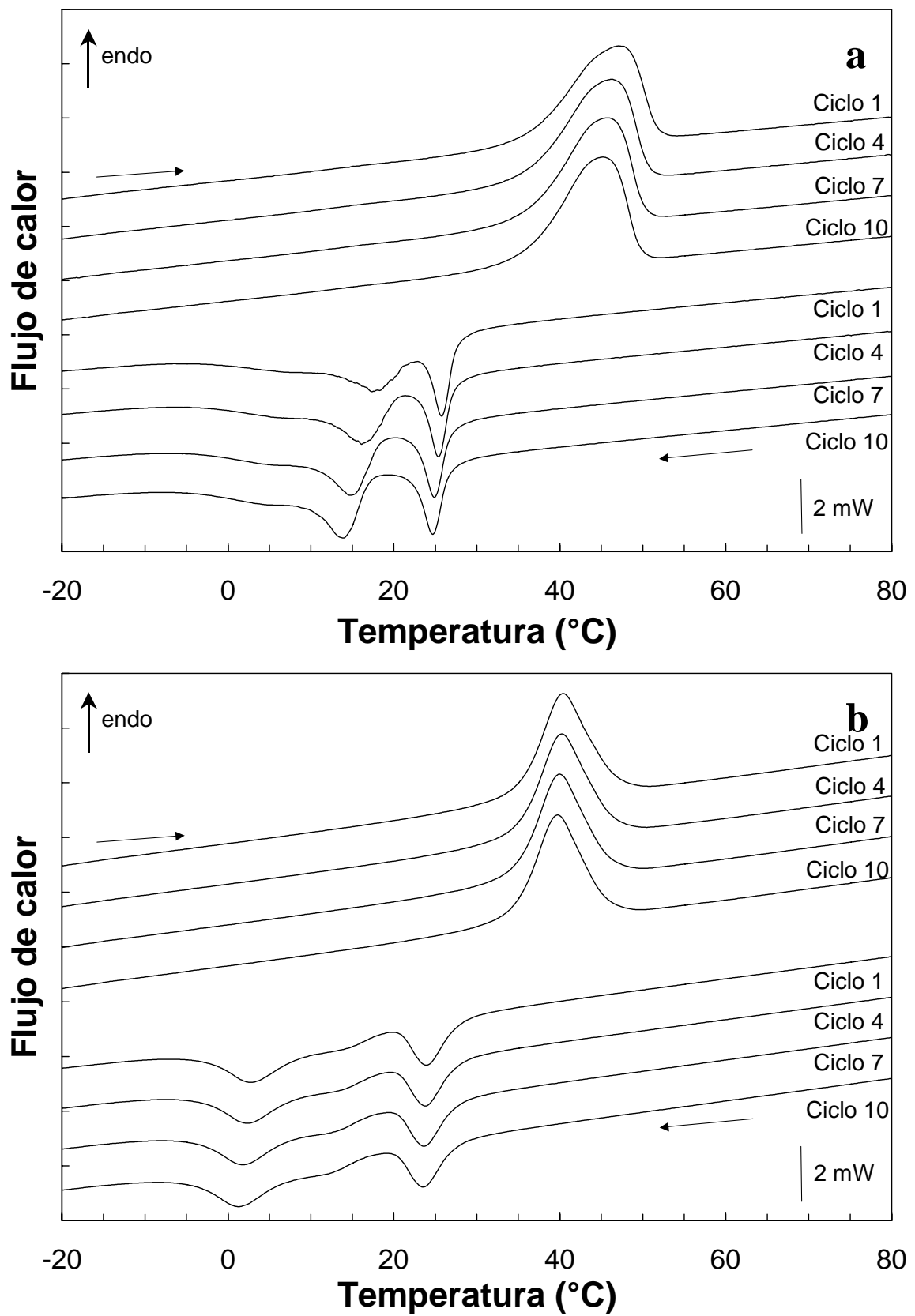
En cuanto al calentamiento, la evolución es más sencilla; la única variación digna de mencionar es el adelgazamiento del pico de la transformación. Por lo que respecta al cambio de las temperaturas, parece apreciarse una ligera tendencia a la disminución en las primeras etapas de tratamiento térmico, que se invierte claramente cuando los tiempos de envejecimiento son mayores. Así y todo, las energías correspondientes a los últimos registros, son bastante parecidas a las iniciales. Es importante hacer notar que aparece un pico extra justo después del principal, el cual ya se puede apreciar en el registro de 120 horas (figura 6). Este pequeño pico se hace ligeramente más grande cuando aumentamos el tiempo de envejecimiento, a la vez que se acerca más al principal.

### 3.1.3 Evolución de la transformación con el ciclado térmico

Se han realizado unos experimentos adicionales de ciclado térmico en un fragmento de la aleación binaria con la finalidad de asegurar que los fenómenos observados durante el tratamiento térmico, especialmente en el doble pico de transformación  $R \rightarrow B19'$ , no son consecuencia de la acumulación de ciclos a lo largo de las medidas realizadas en una misma muestra, sino que son un efecto del envejecimiento.

En la figura 9 aparecen dos ejemplos de los registros tomados en un proceso de ciclado en una muestra sin tratamiento térmico previo y la misma muestra tras 20 horas a 500 °C. En los termogramas realizados en el estado sin envejecimiento se observa claramente que el efecto del ciclado consiste en un ligero desplazamiento a temperaturas menores de los picos  $R \rightarrow M$ , pero no produce ningún tipo de intercambio de alturas relativas entre ambos ni un incremento de las temperaturas de transformación, como nos pasaba a mayores tiempos de envejecimiento. Los resultados obtenidos en la muestra después de 20 horas a 500 °C (donde el pico “nuevo” es más importante que el que se encuentra sin tratamiento térmico inicial) son prácticamente idénticos. Esta comprobación es, por tanto, una prueba que nos permite asegurar, sin lugar a dudas, que los fenómenos observados a lo largo del tratamiento térmico fueron producidos como consecuencia directa del fenómeno de envejecimiento y no de la acumulación de ciclos durante las medidas realizadas.

Asimismo, se ha podido observar que el comportamiento de la transformación en las muestras de NiTi, tras un proceso consistente en unos 10 ciclos térmicos, es relativamente estable, como ya se había observado en aleaciones semejantes fabricadas convencionalmente [Miy86, Kwa87]. En ningún momento nuestra intención ha sido estudiar qué consecuencias tendría en la transformación el tratamiento de procesos prolongados de ciclado, aunque sería una posibilidad interesante de cara a la continuación de la caracterización de la cinta.



**Figura 9.** Selección de termogramas correspondientes a los primeros 10 ciclos realizados en una muestra de Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> sin tratamiento térmico previo (a) y después de 20 horas a 500 °C (b).

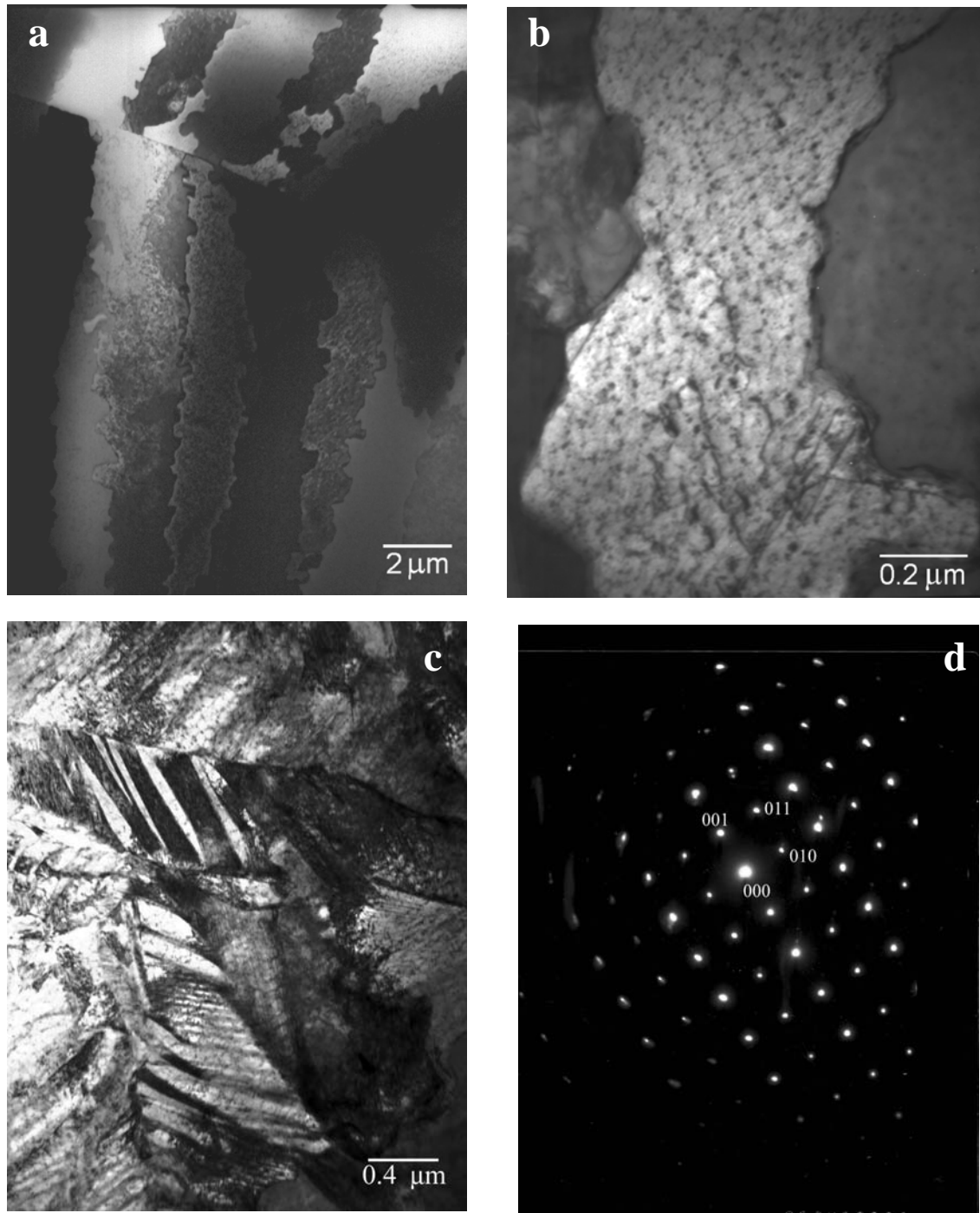
### 3.1.4 Estudio microestructural de las fases con el envejecimiento.

En un intento de correlacionar los efectos macroscópicos observados mediante calorimetría con las consecuencias microestructurales que tiene el envejecimiento, se realizaron observaciones mediante microscopía electrónica de transmisión de una selección de muestras de NiTi. Las observaciones se han llevado a cabo en la cinta sin tratamiento térmico inicial y en muestras tras 4, 40 y 120 h a 500 °C, para las cuales también se ha estudiado el comportamiento macroscópico (y en particular, calorimétrico), visto con anterioridad.

Lo primero que debería decirse es que la inhomogeneidad microestructural en las cintas observadas es elevada y, además, las zonas suficientemente delgadas para que una cantidad elevada de electrones las atravesasen no son muy extensas ni muy numerosas, independientemente del método utilizado para realizar el pulido de los discos. Si bien en microscopía siempre es aconsejable realizar un número elevado de experimentos para asegurarse de que lo observado es en realidad reproducible en todo el espécimen y no corresponde a efectos puntuales, este acto de prudencia se convierte en una necesidad cuando se trabaja con muestras fabricadas mediante el método de *melt-spinning*. Todas las afirmaciones realizadas en este trabajo se han extraído después de haber cotejado numerosas observaciones, pero eso no significa que en la totalidad de la muestra el único comportamiento presente es el descrito, sino el que nos ha parecido ser mayoritario. De hecho, en algunas fotografías podrá observarse hasta qué grado puede diferir la microestructura de una zona a otra de la misma muestra. A continuación se explican ya, las observaciones realizadas en el microscopio electrónico de la cinta equiatómica.

La microestructura de la cinta en el estado inicial, sin tratamiento térmico, presenta granos en su mayoría de forma alargada en el plano de la cinta. Aunque la dimensión y la forma de los mismos pueden oscilar notablemente en función de la zona y muestra observada, podríamos establecer un tamaño representativo de unos 15  $\mu\text{m}$  de largo por 1 - 2  $\mu\text{m}$  para los que tienen la simetría longitudinal más marcada, o un radio de unos 2 - 3  $\mu\text{m}$  para los más esferoidales, lo que representa unas secciones de unas pocas decenas de  $\mu\text{m}^2$  (figura 10.a). Los bordes de grano no son típicamente planos,





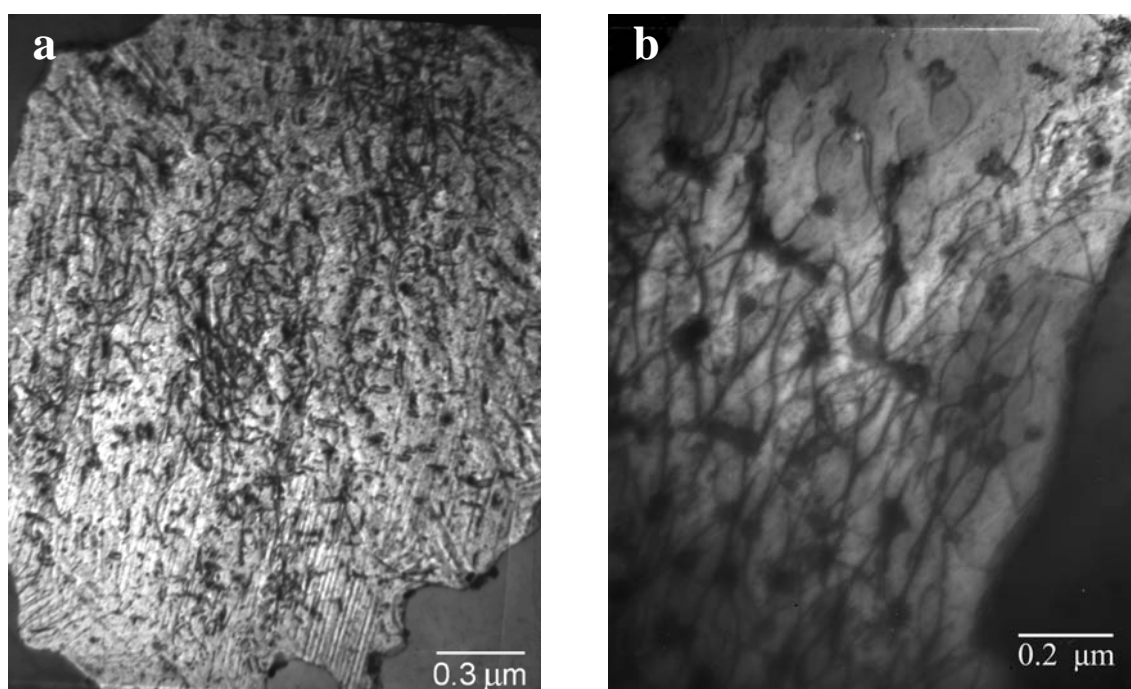
**Figura 10.** Micrografías del microscopio de transmisión en las que se observa una zona con granos alargados en la cinta de NiTi (a) y los detalles de un grano típico a mayores aumentos (b). En (c) se muestra un ejemplo del aspecto que tiene la fase martensita y en (d) está indexado el diagrama de difracción de una zona en dicha fase.

sino que presentan fronteras claramente onduladas e irregulares (figura 10.a-b). Al igual que pasa con los granos, tanto la densidad de precipitados como la de dislocaciones puede ser significativamente diferente en zonas diversas de la misma muestra. Sin

embargo, la tendencia general es que los granos tengan una gran densidad de dislocaciones, totalmente enmarañadas y envolviendo precipitados muy pequeños y redondeados (típicamente del orden de 10 nm) que están dispersos entre ellas (figura 10.b). Semejante presencia de dislocaciones sin tratamientos mecánicos previos se debe a los esfuerzos internos desarrollados durante el proceso de templado rápido en la manufactura de las cintas. También es importante la presencia masiva de precipitados, si bien pequeños, aún sin haber sido sometida a envejecimientos prolongados a temperaturas intermedias o elevadas (figura 10.b). Esta presencia elevada de pequeños precipitados no es habitual encontrar en aleaciones fabricadas mediante otras técnicas, sin embargo también es importante notar que en las aleaciones fabricadas convencionalmente es muy común hacer tratamientos de homogenización o solución antes de comenzar los experimentos, con lo que se consiguen muestras más limpias de precipitados y dislocaciones que en nuestro caso. Este tipo de tratamientos iniciales se oponen ligeramente a una de las ventajas de las aleaciones realizadas mediante solidificación por *melt-spinning*, que es la obtención de muestras prácticamente listas para usar en potenciales aplicaciones.

A temperatura ambiente es posible observar tanto granos en austenita (figura 10.b) como en martensita (figura 10.c). Se ha realizado la indexación para algunas de las difracciones de electrones obtenidas en martensita (figura 10.d) lo que ha verificado la estructura B19' de ésta.

Transcurridas 4 horas a 500 °C los cambios microestructurales observados mediante microscopía no son significativos. Se siguen encontrando zonas densamente pobladas de dislocaciones rodeando los precipitados, al igual que lo veíamos en las muestras sin tratamiento térmico (figura 11.a-b). Resulta difícil asegurar que el tamaño de los precipitados pueda haber aumentado ligeramente, especialmente porque resulta complicado observar con claridad el tamaño de los mismos como consecuencia de la presencia de dislocaciones alrededor de éstos, lo que confunde el contraste de las fotografías (figura 11.b). En la figura 11 se puede observar el tipo de diferencias que pueden encontrarse entre dos zonas distintas, en cuanto al tamaño de los precipitados se refiere, aunque es la figura 11.a la que representa un tamaño medio de los mismos más característico tras 4 horas a 500 °C.

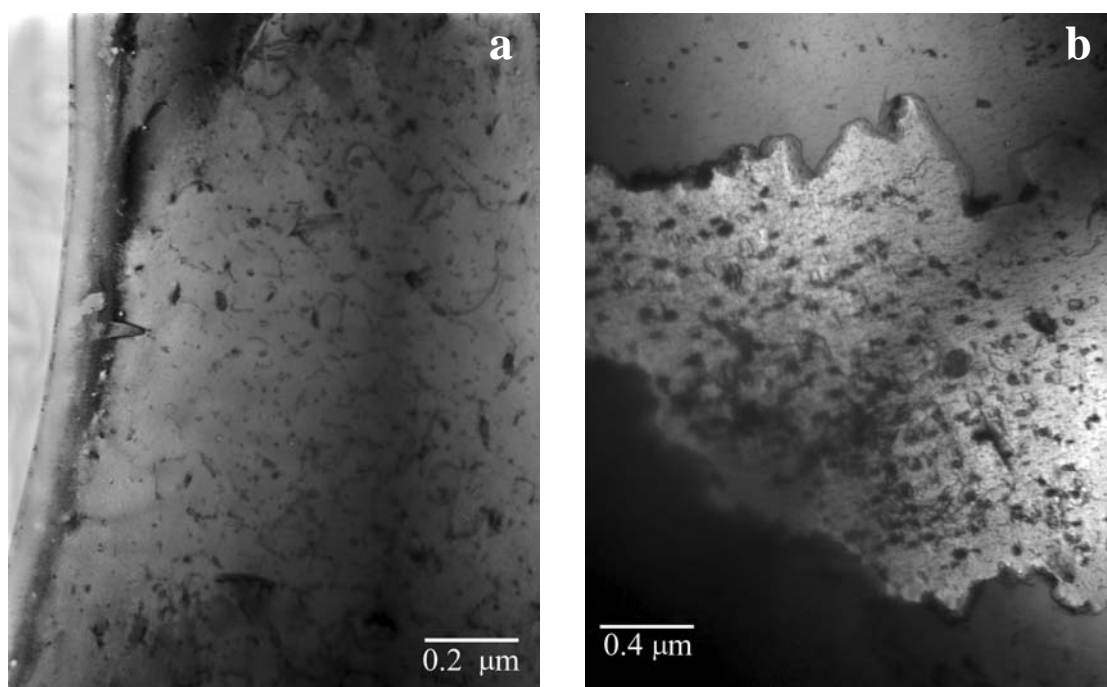


**Figura 11.** Imágenes en campo claro tomadas en el TEM para una cinta de Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> envejecida durante 4 horas a 500 °C. La microestructura mostrada en (a) es la dominante en este estado de la cinta, mientras que en (b) se ven los detalles de la interacción de los precipitados, más grandes de lo habitual, con las dislocaciones.

Al cabo de 40 horas de tratamiento térmico a 500 °C, han desaparecido muchas de las dislocaciones (figura 12.a), quedando mayoritariamente pequeñas trazas rodeando o uniendo precipitados, sin llegar a observar las enormes redes desordenadas que se podían observar en la muestra sin ningún tipo de tratamiento térmico. El crecimiento de los precipitados, en tamaño y cantidad (figura 12.b), ya se ha hecho más visible en estas etapas más avanzadas del envejecimiento, con lo que se infiere que el tiempo transcurrido a estas temperaturas es suficiente como para tener cambios importantes debidos a procesos difusivos.

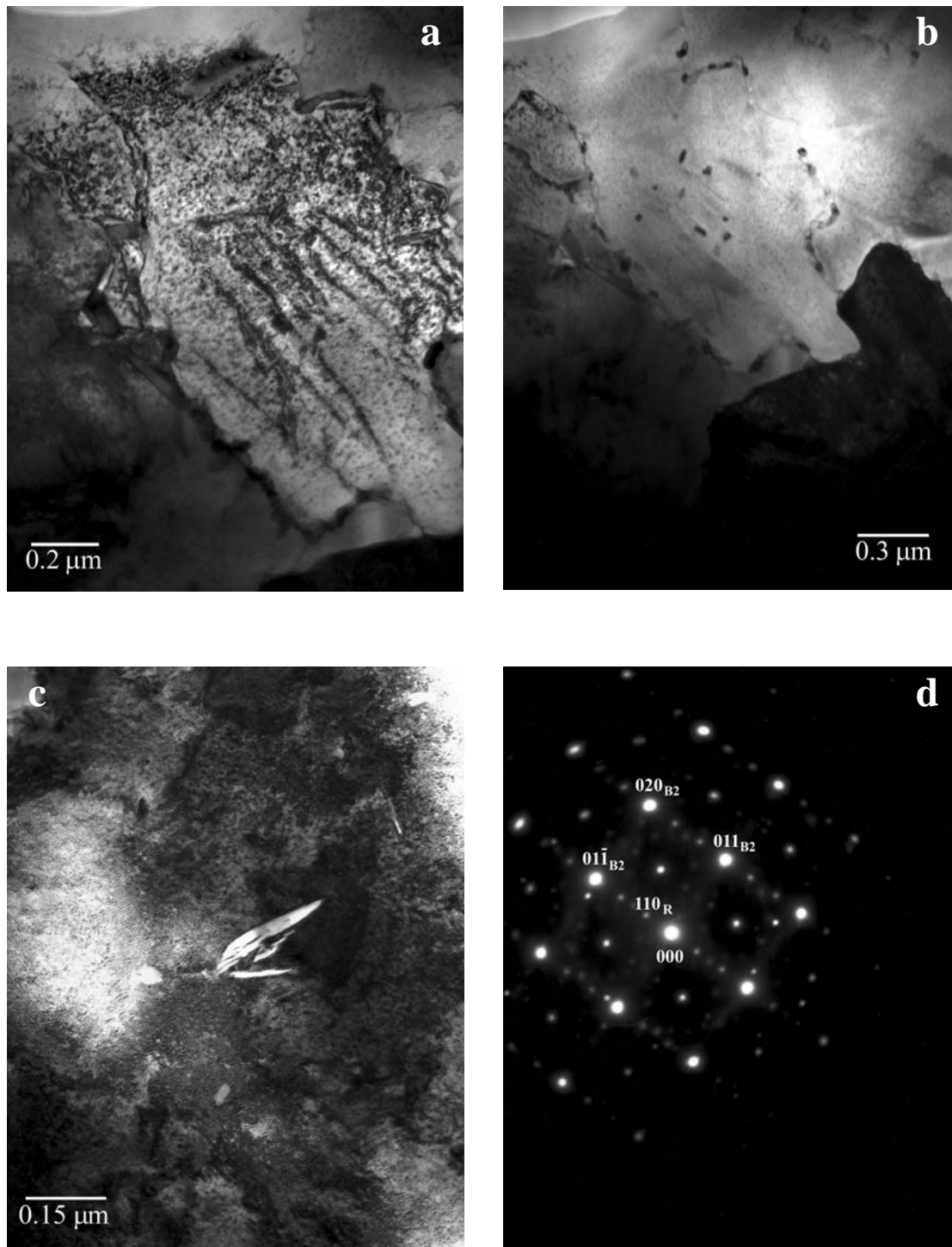
Las observaciones de la aleación, transcurridas 120 horas de tratamiento térmico, nos muestran una densidad de precipitados notablemente mayor, especialmente en las fronteras de grano, y un tamaño máximo de los mismos que puede llegar en torno a los 0.1 μm (figura 13.a). Dentro de los granos, el orden de magnitud de los precipitados es menor, aunque la densidad de los mismos parece haber aumentado notablemente respecto a las muestras sin tratamiento térmico, y podemos establecer un valor

estimativo para sus dimensiones de decenas de nanómetros. Aún es posible distinguir, después de este tiempo a 500 °C, pequeños segmentos de dislocaciones en la matriz en torno a algunos de los precipitados existentes (figura 13.b). Es interesante hacer notar que la inhomogeneidad en la cintas puede ser aún elevada incluso después de tiempos tan largos de envejecimiento a tales temperaturas (figura 12.a y 12.b). Aunque 500 °C sea suficiente como para conseguir la nucleación y/o crecimiento de precipitados en los granos así como para eliminar dislocaciones, no es bastante como para conseguir una homogeneización del material, para lo cual es preciso alcanzar temperaturas del orden de los 800 °C o superiores.



**Figura 12.** Ejemplos del estado microestructural observado en el microscopio de transmisión para la cinta equiatómica después de 40 horas a 500 °C. En (a) se observan las escasas dislocaciones remanentes y en (b) un ejemplo en el que se ve la tendencia general que han sufrido los precipitados a crecer en tamaño y cantidad.

Durante las observaciones que se han llevado a cabo se ha podido distinguir, en algunas ocasiones, la fase R. En la figura 13.c es posible ver la imagen en campo claro de un pequeño cristal de fase R, mientras que en la figura 13.d se ve su difracción y la aparición característica de los dos puntos extras en la dirección de  $\langle 110 \rangle$  B2.



**Figura 13.** Micrografías tomadas en el TEM para la cinta de NiTi tras 120 horas a 500 °C. En (a) se muestra la tendencia general de la mayoría de los granos a producir gran cantidad de precipitados mientras que en (b) se puede ver un ejemplo de un grano que se separa notablemente de dicha tendencia. En (c) es posible observar pequeños cristales de la fase R cuya difracción aparece en (d).

El pequeño tamaño de los precipitados hace muy difícil su identificación, especialmente con las herramientas disponibles, pero gracias a su forma redondeada, y pendiente de un estudio más profundo, podemos suponer que podrían estar compuestos de la fase intermetálica  $Ti_2Ni$  o  $Ti_4Ni_2O_x$  (ambos fcc y prácticamente indistinguibles [Oli95, Sab98]), común cuando la matriz es más rica en titanio que en níquel. Aunque nuestro caso es prácticamente equiatómico, los análisis por fluorescencia de rayos X señalan que la aleación es ligeramente más rica en titanio y es conocido que pequeñas desviaciones en la composición pueden decantar procesos como el de precipitación hacia un lado u otro del diagrama de fases. Los precipitados de  $Ti_2Ni$  suelen aparecer con forma redondeada, mientras que precipitados como los de  $Ti_3Ni_4$  son lenticulares [Sab98], lo que parece confirmar la suposición inicial. Si bien es cierto que podemos observar precipitados alargados en algunas de nuestras micrografías, especialmente a tiempos largos de tratamiento térmico, también hemos de señalar que muchos de ellos, o parecen estar formados por la unión de 2 o más precipitados de forma esferoidal, o están situados en los bordes de grano, donde los campos de tensiones existentes podrían deformarlos de manera más arbitraria.

Por otro lado, si los precipitados fuesen  $Ti_3Ni_4$  podrían explicar de una manera fácil la tendencia a subir que muestran las temperaturas de transformación a tiempos largos de envejecimiento, ya que enriquecería la matriz en titanio lo que incrementaría éstas. Otra posibilidad sería que fuesen otras fases, como el  $Ti_2Ni_3$  o el  $TiNi_3$  referenciadas en [Nis86], aunque no parece probable debido a que las temperaturas y tiempo de envejecimientos no son tan “severos” como en esa referencia. Por tanto, para poder averiguar más sobre estas fases precipitadas se hace necesaria una investigación más detallada sobre la naturaleza de estos precipitados utilizando técnicas como el EDS en un microscopio con un haz de electrones suficientemente pequeño.

Con los resultados de los experimentos realizados hasta el momento y, a pesar de no conocer la composición aproximada de los precipitados, es posible explicar la evolución de la transformación martensítica con la redistribución y aniquilación de las dislocaciones, así como con el crecimiento de los precipitados. Los argumentos se exponen a continuación.

Durante las primeras horas de envejecimiento, los resultados calorimétricos muestran un cambio apreciable únicamente en la transformación  $R \rightarrow B19'$ , revelando la existencia clara de un doble pico. Éstos evolucionan intercambiando la importancia relativa de ambos con el incremento del tiempo, sin embargo, en las observaciones mediante el microscopio no ha sido posible determinar un cambio significativo en la microestructura del material después de 4 horas a 500 °C.

La progresión en el envejecimiento hasta las 40 horas ya nos permite percibir cómo gran parte de esas dislocaciones han sido eliminadas, de manera que se puede correlacionar este cambio microestructural con el intercambio de las alturas de los dos picos en el cambio de fase  $R \rightarrow B19'$ , observado en calorimetría.

Cuando se superan las 40 horas de tiempo de envejecimiento los incrementos de las temperaturas de transformación (exceptuando la transformación  $B2 \rightarrow R$ ) deben estar asociados principalmente al crecimiento de los pequeños precipitados ya existentes en la matriz así como la creación y/o el desarrollo de los mismos en torno a los bordes de grano. Aparte de ser el único cambio microestructural notable, parece lógico pensarlo así porque la densidad de dislocaciones y la variación de las mismas, durante las últimas etapas de envejecimiento, es muy pequeña como para producir cambios significativos en las temperaturas de transformación. La influencia de la precipitación en las temperaturas de transformación no resulta fácil de discernir ya que, en primer lugar involucra un cambio en la composición local de los granos donde se produce la transformación martensítica. No obstante, los precipitados también influyen modificando los términos no químicos del balance termoelástico de la transformación (de manera “mecánica”, por ejemplo). Así, en las aleaciones de Cu-Zn-Al se observa que la aparición de pequeños precipitados puede producir un decrecimiento de las temperaturas de transformación [Lov90, Pon93]. Este fenómeno se atribuye a las dificultades en la acomodación de los precipitados y la martensita cuando las placas absorben los precipitados. Sin embargo, en nuestro caso, las temperaturas de transformación se incrementan, lo que sugeriría que la acomodación se produce por otro mecanismo diferente que no requiere un importante gasto energético. Probablemente, los segmentos de dislocaciones existentes alrededor de los precipitados jueguen un papel importante en este mecanismo ayudando a la transformación. Además, el

incremento notable en temperatura del pico  $R \rightarrow B19'$  podría estar causado por los campos de esfuerzos alrededor de los precipitados, como ya ha sido sugerido por otros autores [Liu97].

En el caso de la muestra equiatómica, tras la tendencia inicial a subir las temperaturas de transformación, éstas se mantienen aproximadamente estables una vez superados las 100 horas de envejecimiento a 500 °C, comportamiento totalmente análogo al del material producido convencionalmente [Liu97].

Como efecto de segundo orden se detecta una disminución de la anchura de los picos de la transformación. Esto puede explicarse como una eliminación de elementos que puedan introducir factores disipativos durante la transformación y alterar la componente elástica del balance termoelástico, entre los que podríamos incluir la variación en la densidad y/o tipo de dislocaciones. El efecto obtenido sería una transformación más limpia, es decir, las placas de martensita en su proceso de crecimiento se encontrarían con menos obstáculos, lo que se traduce en un pico más estilizado pero sin cambiar de manera apreciable la histéresis de la transformación. Además, esta disminución, aún más significativa en la retransformación, se da especialmente hasta las 40-60 horas de tratamiento, tiempo a partir del cual los picos no parecen variar de anchura notablemente.

### 3.1.5 Doble pico de la transformación $R \rightarrow M$

Ya se había observado una transformación martensítica directa en dos pasos, además de la transformación a la fase R, en materiales cercanos al equiatómico y fabricados convencionalmente. Asimismo se había estudiado el comportamiento de éstos tras el tratamiento térmico [McC942, Liu97] y el trabajo en frío [Ilc96, Mor95, Mor96]. Sin embargo las conclusiones a las que habían llegado los diferentes autores no eran únicas e incluso podían ser incompatibles.

En [Zhu88] se habla por primera vez de la aparición de un doble pico en la transformación martensítica adicional al producido por la fase R. Este efecto se produce



después de envejecer una muestra cercana a la equiatómica a temperaturas comprendidas entre 400 °C y 650 °C, ya que las muestras únicamente templadas no presentan este doble pico. El argumento que encuentran más factible es que el nuevo pico corresponde a la transformación de dominios de una fase ordenada. Dichas zonas tendrían una ordenación a largo alcance debida al proceso de envejecimiento que promovería el movimiento de las vacantes estructurales producidas en el templado del material. Estas regiones mostrarían unas temperaturas de transformación más bajas que sus homólogas sin ordenación a largo alcance, produciendo así un pico en la transformación a una temperatura diferente. En el trabajo no queda clara la posibilidad de que se trate también de una nueva fase martensítica.

En [Fav93] se considera el efecto de la precipitación en el sentido de que ésta cambia localmente la composición de la matriz y desarrolla campos internos de deformación localizados en torno a los precipitados, lo que puede provocar cambios en las temperaturas transformación. El envejecimiento promueve la aparición de la fase R y eleva su temperatura de transformación, aunque no se encuentra una explicación para ello. Sin embargo asignan una secuencia de transformación  $B2 \rightarrow R$  y  $R \rightarrow M1$  y  $R \rightarrow M2$  que explicaría ambos picos y una retransformación  $M1 \rightarrow A1$  y  $M2 \rightarrow A2$  (donde A1 y A2 son picos casi totalmente solapados). En este trabajo tampoco se menciona si M1 y M2 tienen estructuras diferentes o se trata de la misma martensita con temperaturas de transformación diferentes.

En [McC942] también se apunta a una influencia de la precipitación en el incremento de las temperaturas de transformación con el envejecimiento. Por lo que respecta a la aparición del segundo pico, éste se produce de manera casi simultánea al registro de la fase R en el calorímetro, inexistente en ausencia de tratamiento térmico, con lo que se relacionan ambos efectos mediante una secuencia de transformación  $B2 \rightarrow M$  (pico de más alta temperatura) y  $R \rightarrow M$  (pico de más baja temperatura). La existencia de un solo pico en la retransformación se asocia a una única martensita que pasa a austenita ( $M \rightarrow B2$ ). Aunque se indica que la precipitación juega un papel importante en el componente químico y elástico desde el punto de vista energético, no queda claro de qué manera influye en el nuevo pico de martensita. Aunque siguiendo la misma línea de razonamiento, en [Liu97] se presentan algunos experimentos y

argumentos más completos. La evolución de los picos con el envejecimiento es muy similar a la mostrada por nuestra muestra, en el sentido que  $M \rightarrow B2$  y  $R \rightarrow M$  incrementan sus temperaturas de transformación sin aumentar significativamente la histéresis. Esto se atribuye a los campos de esfuerzos elásticos provocados por los precipitados, mientras que  $B2 \rightarrow R$  es prácticamente estable desde el momento que aparece. Una sugerencia que se hace en esta referencia es que el pico M2 sea en realidad una medida de una posible transición “incommensurable” como etapa previa a la formación de la fase, aunque esta posibilidad, como reconocen los autores, es claramente especulativa y no ha sido confirmada.

En [Bat94] y [Bat95] afirman que las dos posibilidades anteriores podrían explicar, *a priori*, el problema de la “transformación multifase”, sin embargo se muestran más partidarios de la hipótesis de que en algunas partes de la muestra se han producido zonas con un orden a largo alcance gracias al movimiento de las vacantes, lo que provoca el desdoblamiento del pico de la martensita, como en [Zhu88]. Descartan la explicación de la transformación inducida mediante esfuerzo gracias a las dislocaciones alrededor de los precipitados coherentes ya que en muestras limpias de dislocaciones y con dislocaciones han obtenido resultados similares.

[Mor95], [Mor96] y [Ilc96] observan la aparición del doble pico en muestras tras un envejecimiento a temperaturas entre 400 y 550 °C, previamente laminadas en frío. Lo más interesante es que descartan la posibilidad de que las vacantes sean las responsables de este fenómeno mediante pruebas de templado a diferentes temperaturas, obteniendo para todas ellas resultados similares, así como la aparición de una nueva fase de martensita, que descartan mediante difracción de rayos X. En su estudio consiguen hallar una correlación entre la cantidad de dislocaciones (producidas mediante diferente grado de laminado) y el segundo pico de la transformación martensítica, aduciendo que el aumento de la densidad de dislocaciones hace decrecer las temperaturas de transformación ya que impiden el movimiento de las interfases. También señalan la existencia de estudios que muestran la aparición del segundo pico por ciclado térmico [Str91], lo que apoyaría esta hipótesis.

Teniendo en cuenta los experimentos de templado citados en el párrafo anterior, puede descartarse la existencia de zonas con diferente grado de orden (asistido por vacantes) como mecanismo responsable del desdoblamiento de los picos. Además, a pesar de que las cintas producidas por *melt-spinning* no son muy homogéneas en su microestructura, el envejecimiento a 500 °C implica una temperatura a la que la difusión es suficientemente efectiva como para evitar el mantenimiento de zonas con diferente grado de orden, lo bastante extensas para producir picos separados en los registros de DSC. Por otra parte, de los experimentos citados y los realizados en este trabajo, puede descartarse la aparición de dos fases martensíticas distintas, además de la fase R.

En nuestro caso, el tiempo de envejecimiento (aproximadamente hasta 40 horas) para el cual se eliminan gran parte de las dislocaciones, se correlaciona bien con la evolución inicial de los termogramas: las dislocaciones presentes favorecen la nucleación y crecimiento inicial de la martensita (efecto similar al producido típicamente por ciclado térmico, al aumentar el número de dislocaciones). A medida que el número de dislocaciones en la matriz decrece, la importancia relativa del pico a más baja temperatura aumenta, quedando finalmente más separado de la transformación  $B2 \rightarrow R$ , como corresponde a la necesidad de un mayor enfriamiento. Para tiempos de envejecimiento mayores, la transformación está influenciada principalmente por los precipitados: incremento de la temperatura para la transformación  $R \rightarrow M$ , sugiriendo que en este caso la acomodación de los precipitados en el curso de la transformación no requiere energía adicional, o incluso la energía elástica puede disminuir al pasar los precipitados a ser semi o incoherentes. Las temperaturas de la transformación  $B2 \rightarrow R$  son prácticamente insensibles al crecimiento de los precipitados, de acuerdo con el pequeño cambio de volumen asociado a esta transformación.

### 3.1.6 Evolución de la transformación con el envejecimiento estudiada con DMA

Con la finalidad de caracterizar macroscópicamente la evolución de la transformación en función del tiempo de envejecimiento con otra técnica diferente de la calorimetría, se han realizado experimentos consistentes en ciclados térmicos, similares a los anteriores, pero en el DMA. Los picos de fricción interna (IF) y los cambios en las

curvas del módulo elástico (E) se han obtenido, durante los procesos de transformación martensítica directa e inversa, a temperaturas cercanas a las encontradas en los

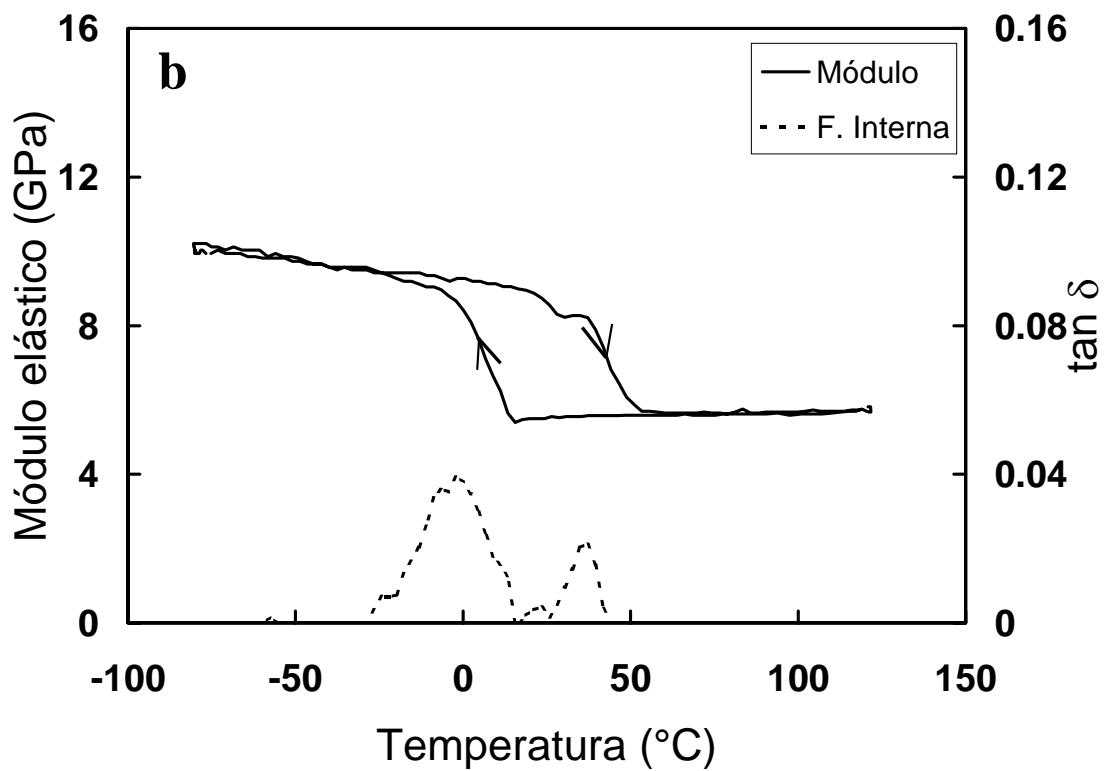
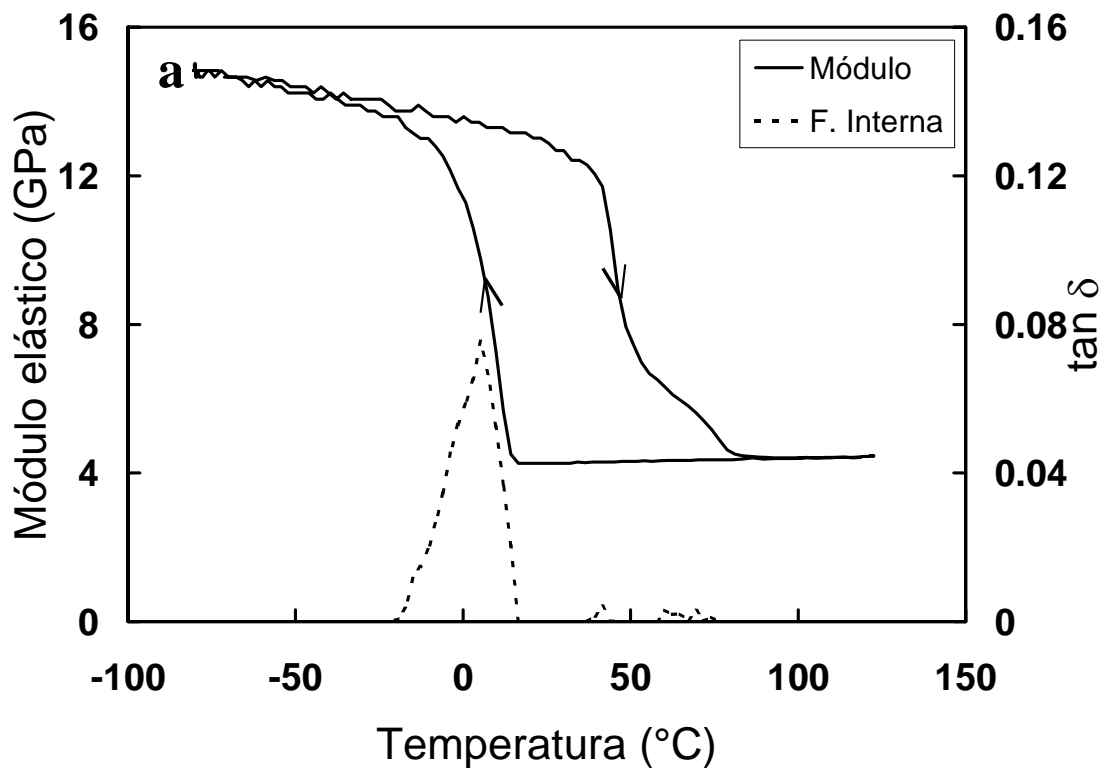
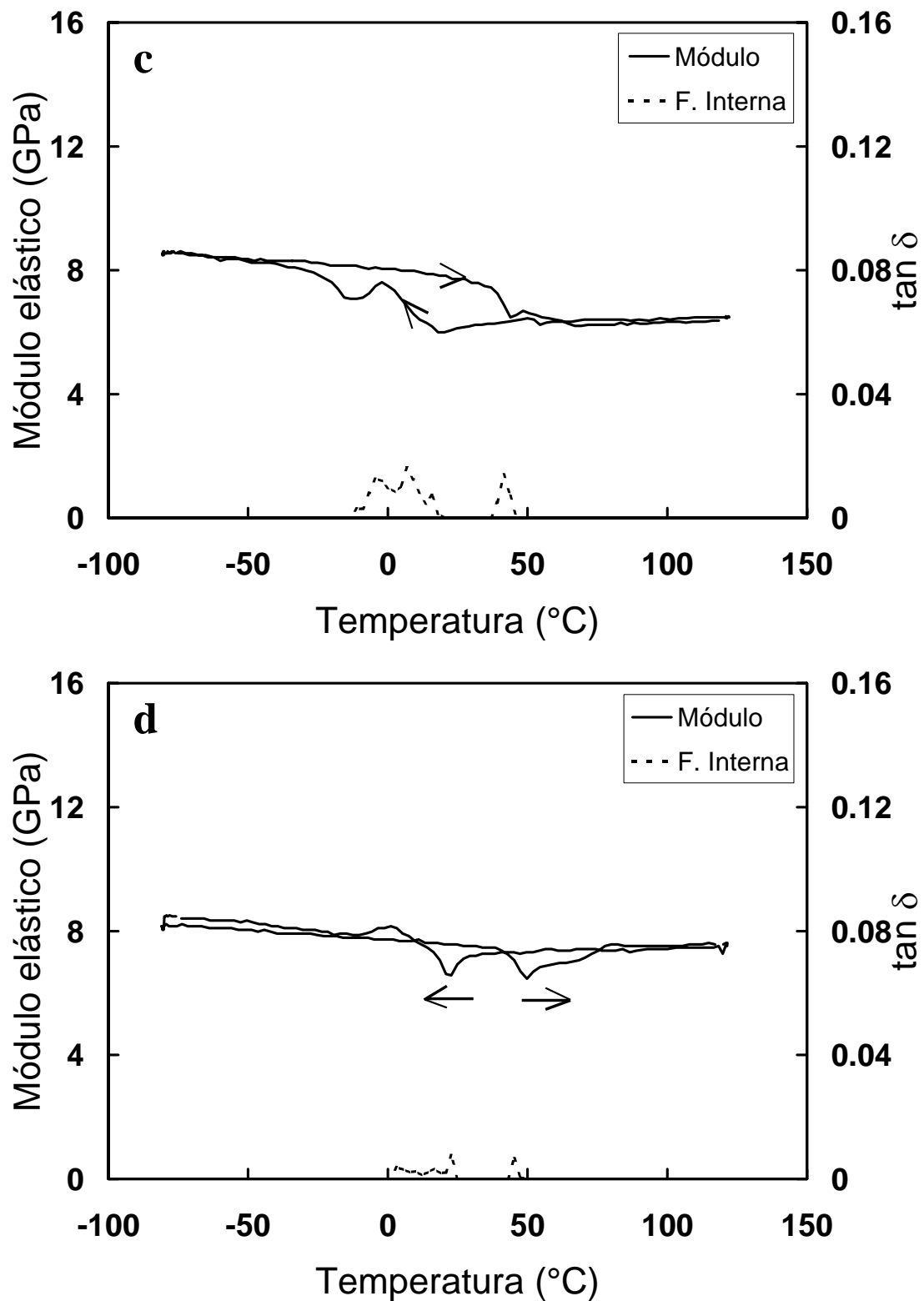


Figura 14.a y 14.b



**Figura 14.** Módulo elástico y fricción interna ( $\tan \delta$ ) obtenidas durante el enfriamiento y el calentamiento en las muestras de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$  sin tratamiento térmico inicial (a) y envejecidas 4 horas (b), 40 horas (c) y 120 horas (d) a 500  $^{\circ}\text{C}$ .

experimentos previos de calorimetría. La figura 14 muestra estas magnitudes para la aleación de composición próxima a la equiatómica después de diferentes tiempos de tratamiento térmico.

Debido a que la configuración experimental de cada medida no es exactamente reproducible, no interesa tanto los valores absolutos de los módulos y fricción interna como tendencias en el comportamiento del material, lo que introduce la primera dificultad. El hecho de utilizar la misma muestra para todas las medidas reduce considerablemente las variaciones debidas a la inhomogeneidad de las cintas metálicas. Uno de los factores que más incertidumbre introduce en estas medidas es la poca uniformidad del grosor que presentan las muestras. Esto puede hacer variar localmente los esfuerzos de manera muy significativa y falsear los resultados considerablemente. Asimismo, el pico de la transformación correspondiente al cambio de fase  $B2 \rightarrow R$  no se detecta claramente con esta técnica, al contrario de lo que pasaba con los registros tomados con el DSC, con lo que simplemente podremos caracterizar la transformación a y desde  $B19'$ .

Por lo que respecta a los cambios en función del tiempo de envejecimiento, podemos observar una evolución de los valores relativos del módulo en martensita y en austenita. Mientras que el módulo en martensita decrece de manera muy notable y progresiva, en la fase matriz aumenta ligeramente, hasta que los valores correspondientes a ambas fases prácticamente coinciden después de 120 horas a 500 °C. De manera simultánea a este cambio en el módulo, se observa una reducción significativa de los valores para la fricción interna a medida que aumentamos el tiempo de envejecimiento.

El incremento del módulo en la fase matriz es muy pequeño como para estar seguros de que no es un efecto experimental o un problema de reproducibilidad. En caso de que este comportamiento fuese real podría atribuirse, en parte, a la aparición y crecimiento de los precipitados, que habitualmente endurece la fase matriz de las aleaciones metálicas. Sin embargo también se observa un crecimiento del módulo tras las primeras 40 horas de tratamiento térmico, período en que la densidad de dislocaciones disminuye de manera considerable y la distribución de precipitados en la

matriz no ha sufrido cambios considerables, como ya se ha comentado anteriormente. Ante la ausencia de otros cambios microestructurales de importancia, y suponiendo una vez más que estas pequeñas variaciones son intrínsecas al material, cabe pensar que la menor concentración de dislocaciones actúa en el mismo sentido que el aumento de los precipitados. En la evolución del módulo en la fase martensítica puede intervenir la distribución y movilidad de placas, con lo que sus valores pueden verse alterados, de manera bastante compleja, por los precipitados hasta el punto de mostrar valores tan distintos entre los estados inicial y final de la muestra.

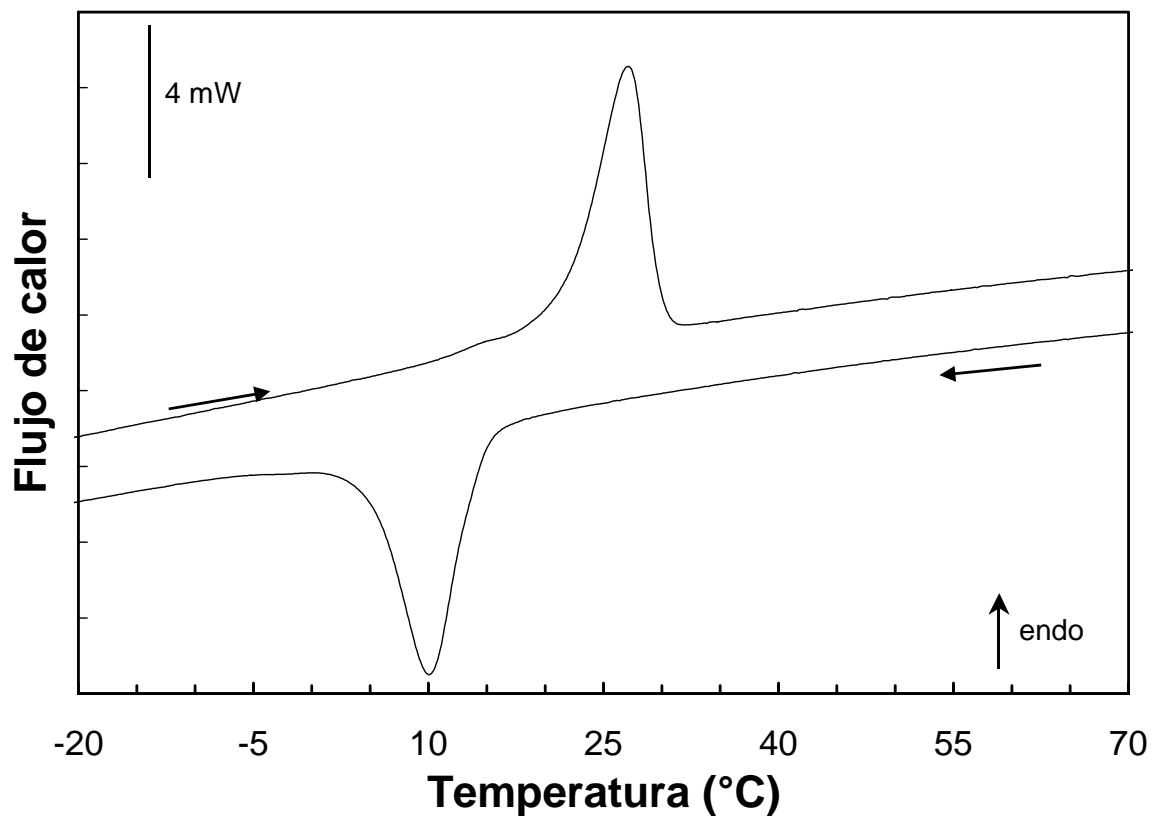
El decrecimiento de la fricción interna se podría explicar fácilmente por la pérdida de material que transforma, pero las medidas calorimétricas nos señalan que esta cantidad no es muy relevante en las primeras 120 horas, así que este razonamiento carece de argumentos de peso y parece que cobran fuerza las causas mecánicas. La explicación, por tanto, podría ser que la aparición de los precipitados disminuye la movilidad de las interfases martensita-austenita y martensita-martensita y como consecuencia la fricción interna correspondiente a dicha transformación.

Sin embargo estos resultados preliminares contienen algunos puntos cuya explicación no queda clara. Por ejemplo, los valores relativos de los módulos en martensita y austenita están cambiados respecto a lo habitual, es decir, el módulo en martensita (“módulo aparente” como se llama en [Liu98]) es menor que el de austenita debido en gran parte a la movilidad de las placas de martensita. Asimismo, los valores absolutos de los módulos son un orden de magnitud más pequeños respecto a las medidas que pueden encontrarse en algunas referencias [Liu99], tal vez como consecuencia de que la sección eficaz sea localmente más pequeña. En estos puntos la acumulación de esfuerzos puede ser mucho mayor y determinar el comportamiento macroscópico de la muestra o, simplemente, falsear los datos registrados.

### 3.2 $Ni_{45}Ti_{50}Cu_5$

#### 3.2.1 Caracterización de las fases

En la figura 15 podemos observar el termograma correspondiente a un ciclo realizado en el calorímetro en una muestra sin tratamiento térmico previo. A diferencia del caso de la cinta equiatómica, la transformación parece ser simple (un único pico) por lo que la hipótesis inicial de trabajo será pensar en la existencia única de dos fases (la austenita y la martensita). Por tanto, en este caso, no serán necesarios los ciclos parciales para entender mejor secuencia de la transformación.



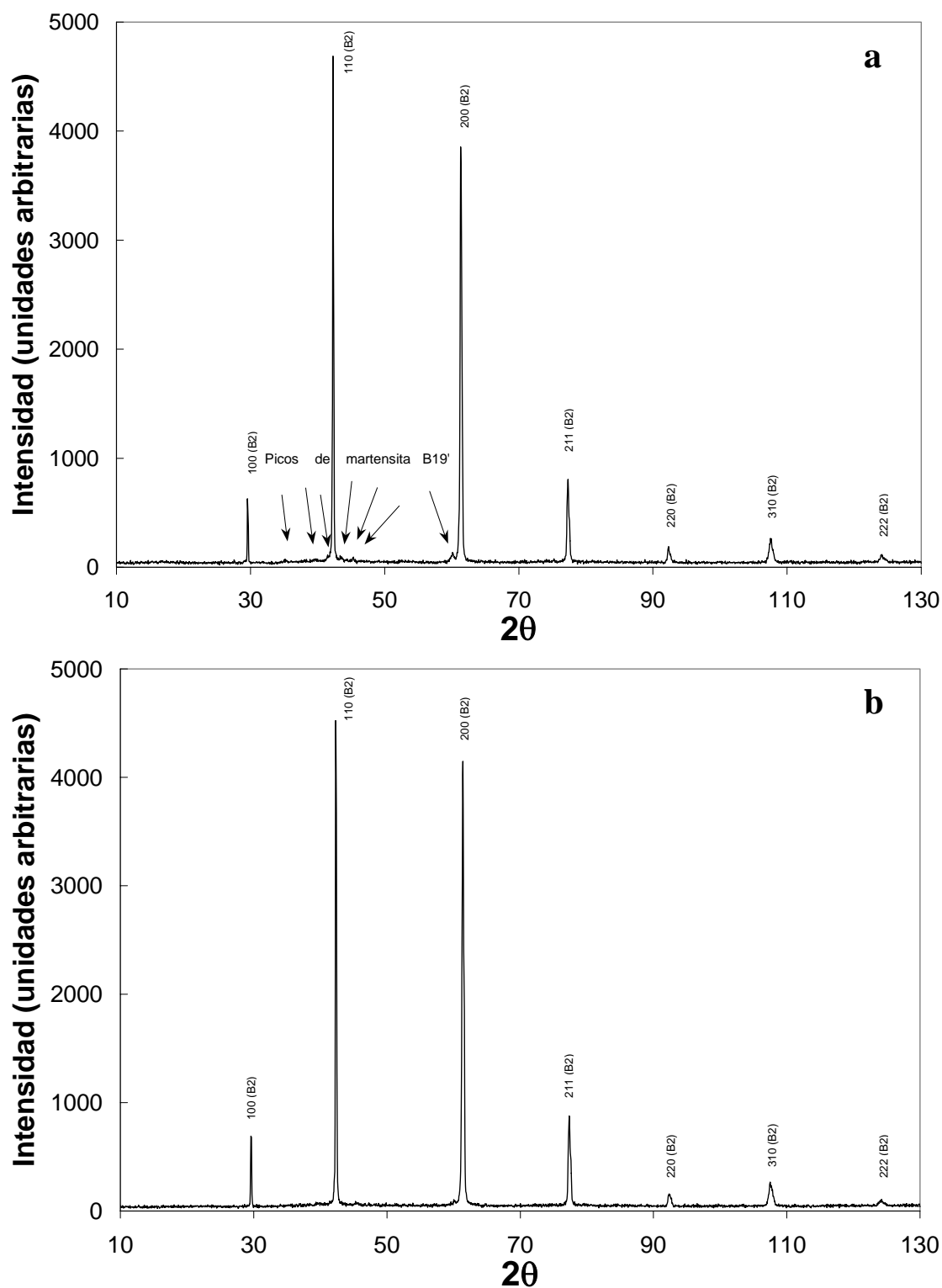
**Figura 15.** Registros realizados en el DSC correspondientes a la transformación y retransformación de la aleación  $Ni_{45}Ti_{50}Cu_5$  en el estado inicial sin envejecer.



A pesar de ello es necesaria otra técnica de estudio diferente para determinar la estructura cristalina de las fases y poder identificarlas. Una vez más usaremos la difracción de rayos X, un método rápido y fiable para esta labor. En la figura 16 tenemos unos difractogramas obtenidos en una muestra en el estado *as received*. Como las temperaturas de transformación de la aleación son ligeramente más bajas que en el caso del NiTi, incluso el hecho de enfriar la muestra antes de realizar la medida no nos permite obtener picos significativos de la fase martensítica, a diferencia del caso equiatómico. Sin embargo sí que es posible ver los picos de austenita, con los que permite averiguar que es de estructura cristalina cúbica B2 y su parámetro de red es  $a = 3.02 \text{ \AA}$ . Este valor concuerda bastante bien con el obtenidos por otros autores en materiales fabricados convencionalmente [Nam90]. Basándonos en esta misma referencia, tomamos los valores de los parámetros de red de la martensita monoclinica (B19'), y haciendo una simulación, encontramos que las pequeñas trazas obtenidas en nuestro difractograma podrían corresponder perfectamente a picos de reflexión correspondientes a esta estructura ( $a = 2.91 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.62 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.10 \text{ \AA}$  y  $\gamma = 96.3^\circ$ ). De la figura 16.b, que es el difractograma a temperatura ambiente después de calentar 2 minutos a  $100^\circ\text{C}$ , donde las trazas de martensita son inapreciables, se confirma que la fase existente es cúbica B2.

### 3.2.2 Medidas calorimétricas de la evolución en función del tiempo de envejecimiento

En la tabla 3 podemos observar los datos más significativos de la transformación directa e inversa para cada uno de los tiempos de envejecimiento a  $500^\circ\text{C}$  que han sido medidos en el DSC. Las determinaciones de las temperaturas de transformación y del pico y de las variaciones de entalpía y entropía se han realizado igual que en el caso del NiTi. Los valores dobles en la columna de las temperaturas de pico hacen referencia a las temperaturas de cada uno de los picos observados tras algunos tiempos determinados de envejecimiento.



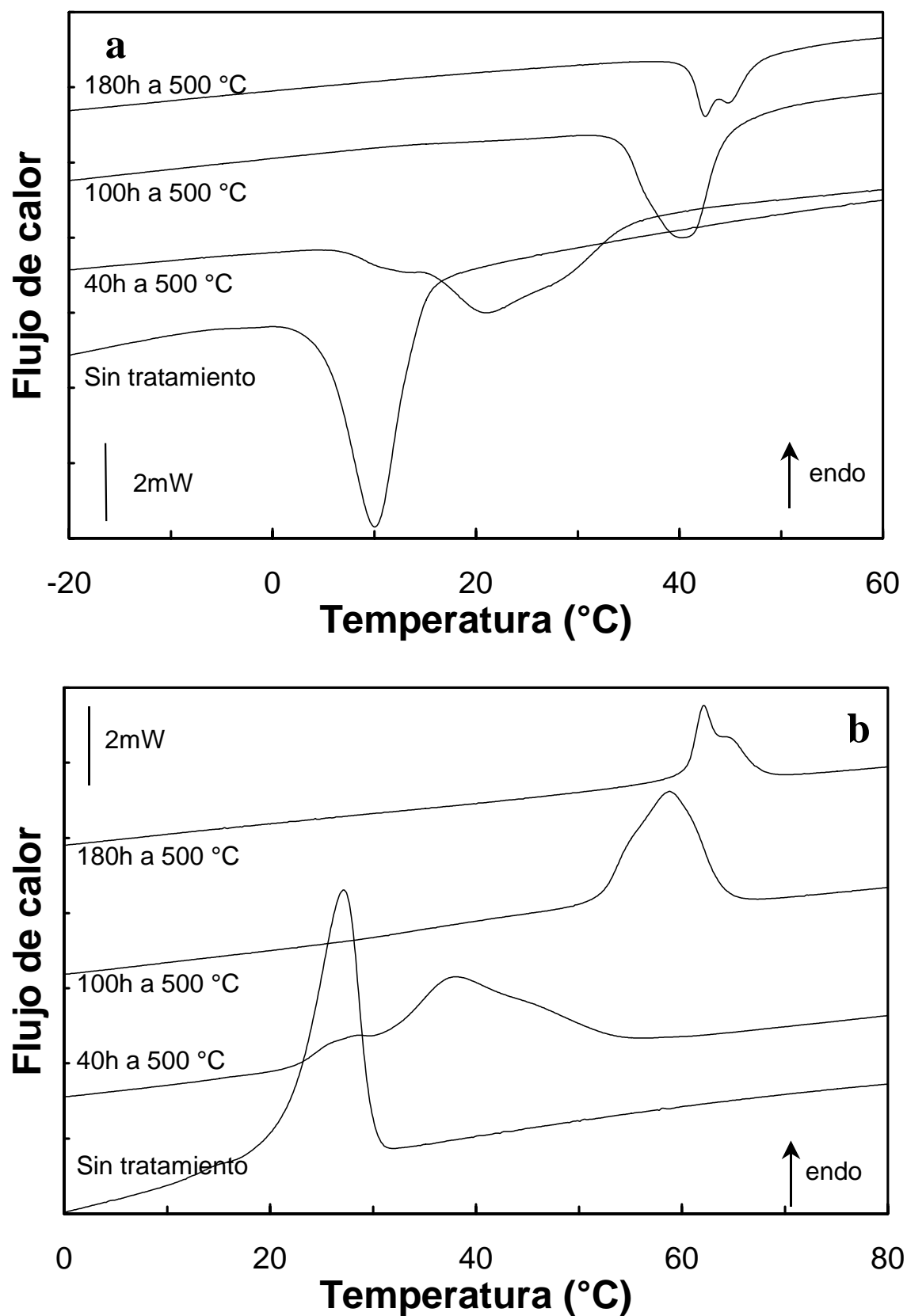
**Figura 16.** Difractogramas realizados a temperatura ambiente después de enfriar en nitrógeno líquido (a) y de calentar 2 minutos a  $100^\circ\text{C}$  (b) para el  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ . Los picos más representativos de la fase de alta temperatura han sido identificados mediante la familia de planos de la reflexión. Algunas de las pequeñas trazas de la fase de baja temperatura están señaladas pero no indexadas.

**Tabla 3.** Temperaturas de los picos de la curva medida con el DSC, temperaturas de principio ( $M_s$ ) y final de la transformación ( $M_f$ ), temperaturas de inicio ( $A_s$ ) y final ( $A_f$ ) de la transformación inversa, cambios de entalpía y entropía promedio en los procesos de calentamiento y enfriamiento en función del envejecimiento de la muestra de  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ .

$\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$										
Tiempo Envejec. (horas)	Transformación directa					Transformación inversa				
	Pico (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$ \Delta H $ (J/g)	$ \Delta S $ (J/gK)	Pico (°C)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$ \Delta H $ (J/g)	$ \Delta S $ (J/gK)
As rec.	9	22	-12	20	0.070	26	3	34	20	0.068
0.5	9	20	-10	20	0.070	26	2	32	20	0.067
1.5	10	18	-11	19	0.068	27	2	32	20	0.066
4	11	19	-10	19	0.068	27	-1	33	20	0.066
10	13	26	-10	18	0.065	29	-1	44	19	0.064
20	15	40	-6	18	0.066	33	6	59	19	0.065
40	21	44	-4	19	0.065	38/28	11	61	19	0.060
60	33/14	51	7	18	0.061	50/30	16	64	18	0.057
80	39	56	7	17	0.054	56	19	66	17	0.053
100	41	58	11	15	0.049	59	25	70	16	0.048
120	42/40	58	19	11	0.035	59	34	71	11	0.033
140	43/41	60	23	9	0.028	61	38	74	9	0.027
160	44/42	57	28	7	0.021	61	46	74	6	0.019
180	45/43	59	25	5	0.014	62	44	74	5	0.015
200	45/43	56	31	3	0.009	64/62	49	71	3	0.009
220	44	56	32	2	0.007	63	50	74	2	0.007
240	44	52	34	1	0.004	63	56	70	1	0.005

Por otra parte, la figura 17 muestra una selección de los registros tomados en el DSC en función del tiempo de envejecimiento a 500 °C, que puede hacer el papel de un pequeño resumen gráfico de la evolución calorimétrica de la muestra. En las figuras 7 y 8 encontramos la evolución de los picos de transformación y de las variaciones del cambio de entalpía con el tratamiento térmico, en comparación con el resto de aleaciones estudiadas.

Al contrario de lo que pasaba en el caso equiatómico, las temperaturas de transformación y la forma de los termogramas varía notablemente. Durante las primeras etapas del envejecimiento el corrimiento de temperaturas hacia valores mayores y el cambio de forma no son muy significativos, y ambos se producen de manera continua y



**Figura 17.** Selección de registros tomados a diversos tiempos de envejecimiento a 500 °C correspondientes a las transformaciones (a) y retransformaciones (b) medidas en el DSC para el  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ .

suave. Pero cuando llegamos aproximadamente a las 40 horas tiene lugar un cambio más brusco en el que aparece un pico nuevo y hay un incremento muy marcado de las temperaturas de transformación, aunque la energía de transformación sólo decrece ligeramente. Al seguir con el tratamiento térmico, la transformación se desarrolla en un solo pico, aunque las temperaturas de transformación siguen evolucionando rápidamente a valores más altos, como podemos ver en el registro tomado después de 100 horas. A partir de este estado, éstas dejan de evolucionar de una manera tan exagerada, el pico vuelve a desdoblarse, pero lo más significativo es la caída de los valores de la energía de manera muy pronunciada. Esta nueva división del pico ya existente, se produce de manera paulatina, ya que comienza pareciendo una deformación del pico grande pero se separa poco a poco hasta formar otro pico claramente independiente y más separado del “padre” cuanto mayor es el tiempo de envejecimiento. Este último es el comportamiento que regirá la transformación hasta la extinción casi total (tras más de 240 horas de envejecimiento).

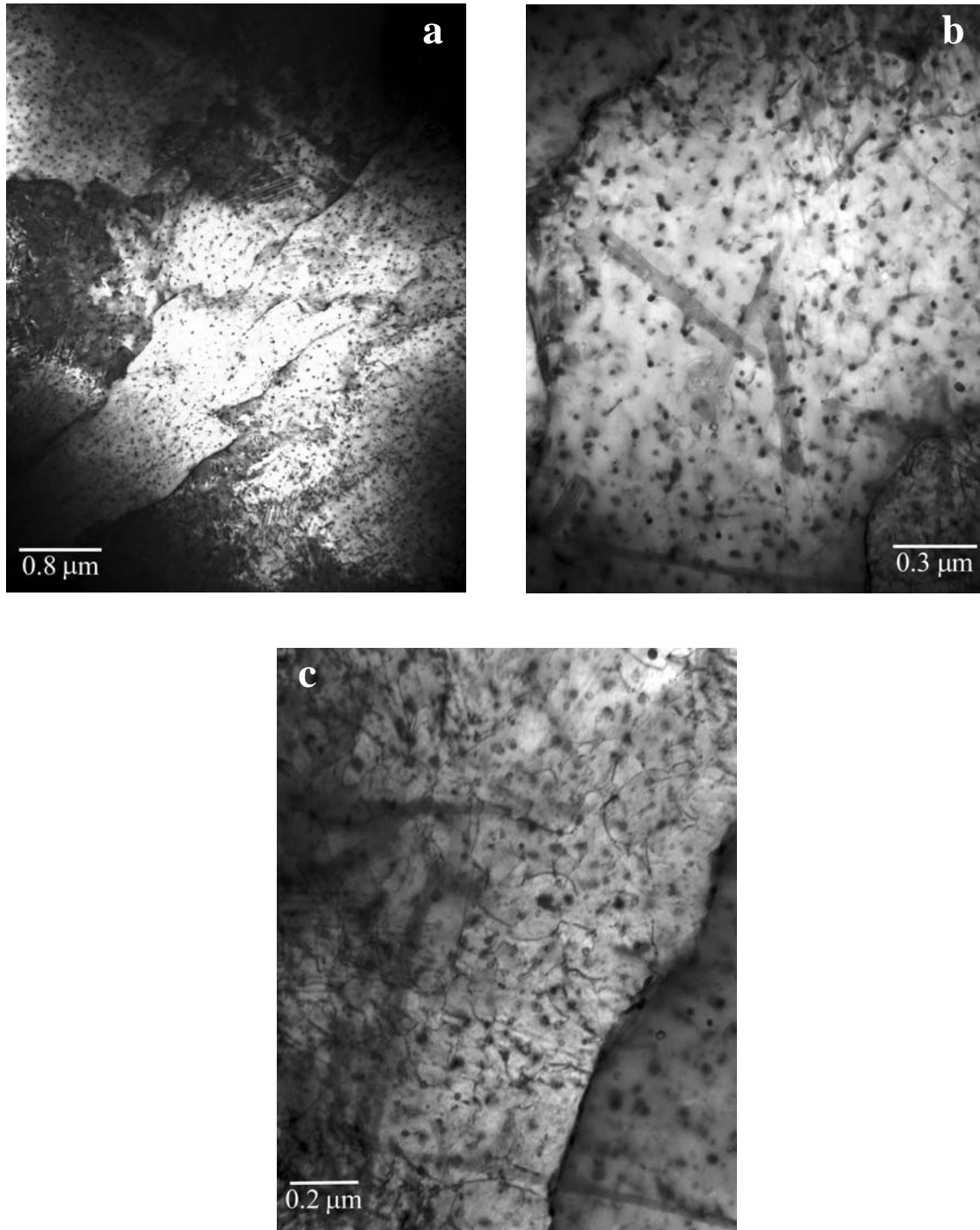
Por lo que respecta al calentamiento, es suficiente mencionar que la evolución es totalmente paralela a la que hemos estudiado para el enfriamiento. Cada fenómeno que le sucede a cualquier pico en la transformación, es posible asociarlo a uno totalmente similar durante la retransformación. Así los desdoblamientos/unión de los picos, ensanchamiento/adelgazamiento, pérdidas de energía o variaciones bruscas en las temperaturas suceden simultáneamente durante las transformaciones directa e inversa.

También es posible observar un ligero aumento de la histéresis de la transformación con el tiempo de envejecimiento, lo que probablemente implica un incremento de la fricción durante el desarrollo de la transformación, muy posiblemente relacionada con un cambio microestructural del material a causa del envejecimiento.

### 3.2.3 Estudio microestructural de las fases con el envejecimiento

Tomando como referencia el caso equiatómico, que ha sido estudiado en el apartado anterior, esta aleación presenta diferencias significativas e importantes que la hacen singular en su microestructura. En las muestras con contenido en cobre, se sigue observando la presencia de los granos alargados, aunque no se han encontrado casos tan

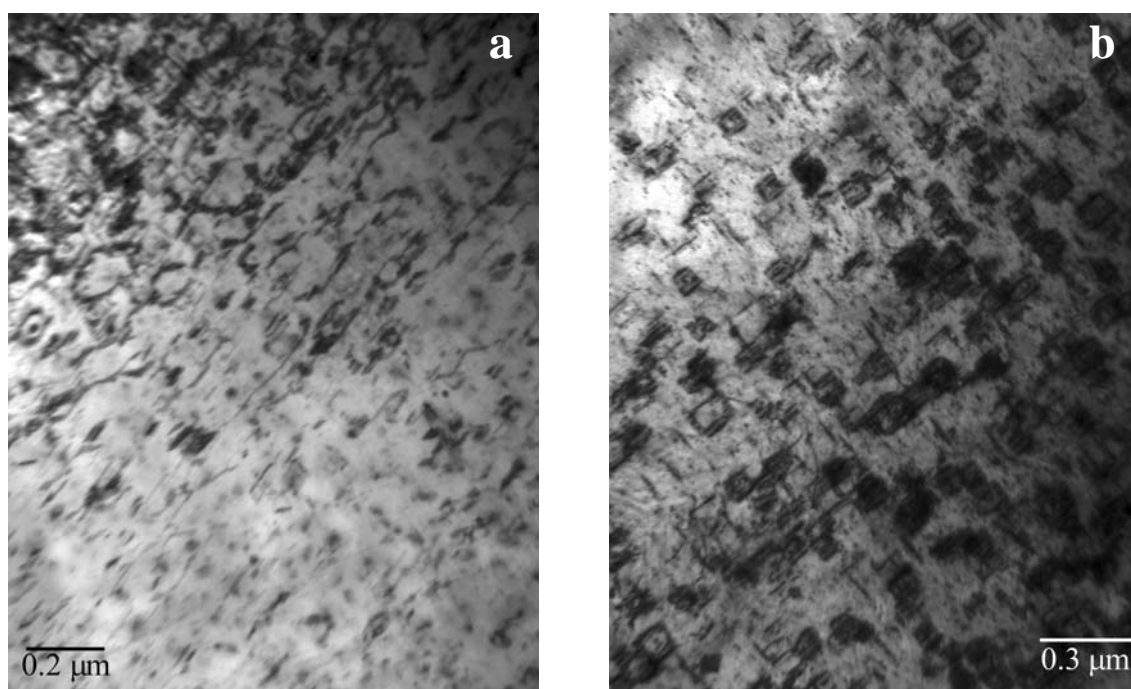
marcados como en el NiTi ni tampoco parece ser la tendencia general (figura 18.a). Una vez más las diferencias de la microestructura en función de la zona de estudio pueden dar lugar a que los valores de las magnitudes estén sometidos a grandes márgenes de



**Figura 18.** Imágenes en campo claro tomadas con el TEM mostrando el estado inicial de la cinta de  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ . En (a) se muestra una vista general de los granos con precipitados y en (b) un ejemplo de los detalles de un grano. En (c) también es posible observar la densidad típica de dislocaciones en este estado.

variación por lo que los números que se señalan son únicamente orientativos. Con esta filosofía podemos estimar el tamaño típico de los granos en unos 2 ó 3  $\mu\text{m}$  de diámetro, algo más pequeños que los de la aleación binaria, aunque también en la cinta con cobre los bordes de granos están formados por fronteras onduladas e irregulares (figura 18.a). Las muestras sin tratamiento térmico previo presentan una dispersión de precipitados, mayormente redondeados, de tamaño ligeramente superior que en el caso anterior (del orden de 20 - 30 nm para los más grandes) que salpican el interior de los cristales (figuras 18.b-c). Además, la cantidad de precipitados grandes parece mucho más elevada. La densidad de dislocaciones no es tan grande como en el caso anterior ni tampoco se han encontrado redes enmarañadas como se observaba con frecuencia en el caso equiatómico; en la mayoría de los casos las dislocaciones se encuentran enlazadas a precipitados existentes en la matriz (figura 18.c).

Durante las primeras etapas del envejecimiento (40 horas a 500 °C) ya se pueden observar los primeros efectos microscópicos de relevancia. La menor presencia de dislocaciones, que casi siempre están interrelacionadas con los precipitados (figuras 19.a), y el crecimiento de éstos llegando a alcanzar tamaños del orden de 0.1-0.15  $\mu\text{m}$ ,



**Figura 19.** Micrografías tomadas en el microscopio de transmisión para la cinta de  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$  tras 40 horas a 500 °C. En (a) se aprecia cómo gran parte de las dislocaciones han desaparecido y en (b) un ejemplo de una zona poco común en este estado pero que ya han sufrido un fenómeno de precipitación severo.

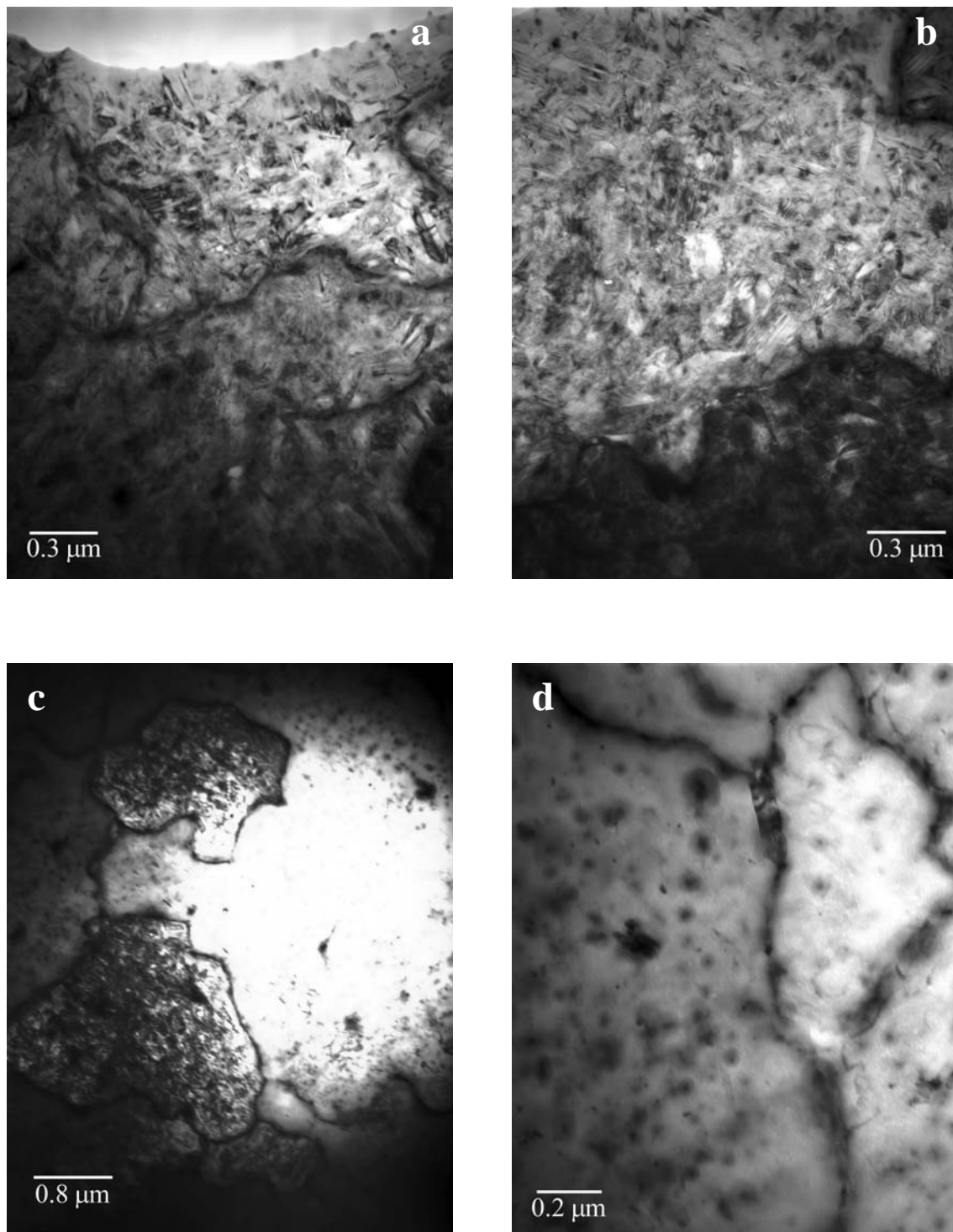
especialmente aquellos que están en los bordes de grano, son los aspectos más significativos que podemos encontrar en las observaciones realizadas. De hecho, además del crecimiento del tamaño de los precipitados hay un aumento de la cantidad de los mismos. En algunas zonas es posible observar estos fenómenos mucho más marcados (figura 19.a-b).

Para tiempos más largos del tratamiento térmico (180 horas), este efecto se hace más pronunciado, y una vez más las fronteras de grano constituyen las zonas donde más importancia tiene (figura 20.a-c). Para poder observar los contrastes de los precipitados se ha calentado la muestra en el microscopio hasta temperaturas a las que se encuentre en austenita, mejorando la observación de los precipitados (figura 20.d). Es curioso e interesante señalar que las observaciones realizadas a temperatura ambiente en estas últimas muestras y, por tanto, con el material en la fase martensítica, presenta placas mucho más pequeñas que las observadas en el estado inicial sin tratamiento térmico (figuras 20.a-b).

Al igual que en el caso de la cinta equiatómica, la identificación de los precipitados requiere una investigación con mayor detalle consistente en análisis espectrométrico (EDS) y/o difracción de electrones. Sin embargo, en esta aleación resulta más importante, si cabe, debido a que es un sistema ternario y las composiciones de las fases precipitadas pueden ser más complejas. Pocas referencias se han encontrado al respecto, ninguna si queremos una composición semejante a la nuestra, y la mayoría no tratan el tema de qué tipos de precipitados aparecen con el envejecimiento. Cuando el contenido en cobre es pequeño, muchos comentan que los precipitados son los mismos que los del caso binario [Mat01]. Sin embargo un trabajo reciente [Tan98] incluye el cobre en la estequiometría de los mismos señalando que son del tipo  $Ti(Ni_{1-x}Cu_x)_2$  o  $Ti_2(Ni_{1-y}Cu_y)$  según el contenido de la matriz sea pobre o rico en Ti, respectivamente. Este estudio se ha realizado en aleaciones del tipo  $Ti_xNi_{(92-x)}Cu_8$  con x entre 49 y 51.

Con el estudio microscópico de las muestras envejecidas podemos ofrecer una explicación de los efectos macroscópicos observados. Es fácil asociar las mínimas





**Figura 20.** Imágenes tomadas en el TEM en la cinta de  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$  tras 180 horas a 500 °C. Tanto (a) como (b) muestran detalles de la microestructura a temperatura ambiente (martensita) mientras que en (c) y en (d), esta última realizada a temperatura alta (austenita), se observa cómo el fenómeno de precipitación ha sido bastante severo, especialmente en las fronteras de grano.

alteraciones observadas, mientras los tiempos de envejecimiento son muy pequeños, a la desaparición y redistribución de dislocaciones, como ya pasaba en el caso anterior. También parece probable una continuación del fenómeno de precipitación. Sin embargo el crecimiento de los precipitados existentes y, eventualmente, la nucleación de otros nuevos, se convierte en el proceso predominante a partir de las 20 horas, como hace sospechar el cambio de forma en el pico calorimétrico y el desplazamiento en temperatura tan notable. A partir de ese momento es fácil suponer que la precipitación, tanto la nucleación de nuevos precipitados como el crecimiento y la coagulación de los ya existentes, se convierta en el proceso causante de las múltiples etapas que se han observado macroscópicamente mediante el estudio calorimétrico. Cuando los tiempos de envejecimiento se incrementan, la presencia de precipitados se dispara, lo que provoca que la composición de la matriz envejecida se separe sustancialmente de la inicial, explicándose así los cambios en la temperatura del pico y la pérdida tan importante de la energía de transformación. En este caso, teniendo en cuenta que el contenido en Ti es ligeramente inferior al 50 % at., puede considerarse que los precipitados deberían ser del tipo  $\text{Ti}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_2$ , con lo cual se enriquece la matriz en Ti y, en consecuencia, la precipitación induce un aumento de las temperaturas de transformación.

Asimismo, la presencia de cristales tan pequeños de martensita hace pensar que, independientemente de que puedan provocar el aumento del volumen de fases que no transforman, la labor mecánica de los precipitados juega también un papel importante, en cuanto a acomodación de la martensita se refiere. Es factible pensar que los precipitados impiden en gran medida el avance de las placas de martensita, haciendo que sea más económico, energéticamente hablando, la nucleación de la martensita en otros lugares que el avance de las placas ya existentes. Este hecho explicaría también el ensanchamiento considerable al que se ve sometido el pico en los registros calorimétricos.

### 3.2.4 Evolución de la transformación con el envejecimiento estudiada con DMA

En la figura 21 se muestran los registros de la fricción interna y los valores del módulo elástico para algunas de las muestras de la aleación en estudio después de

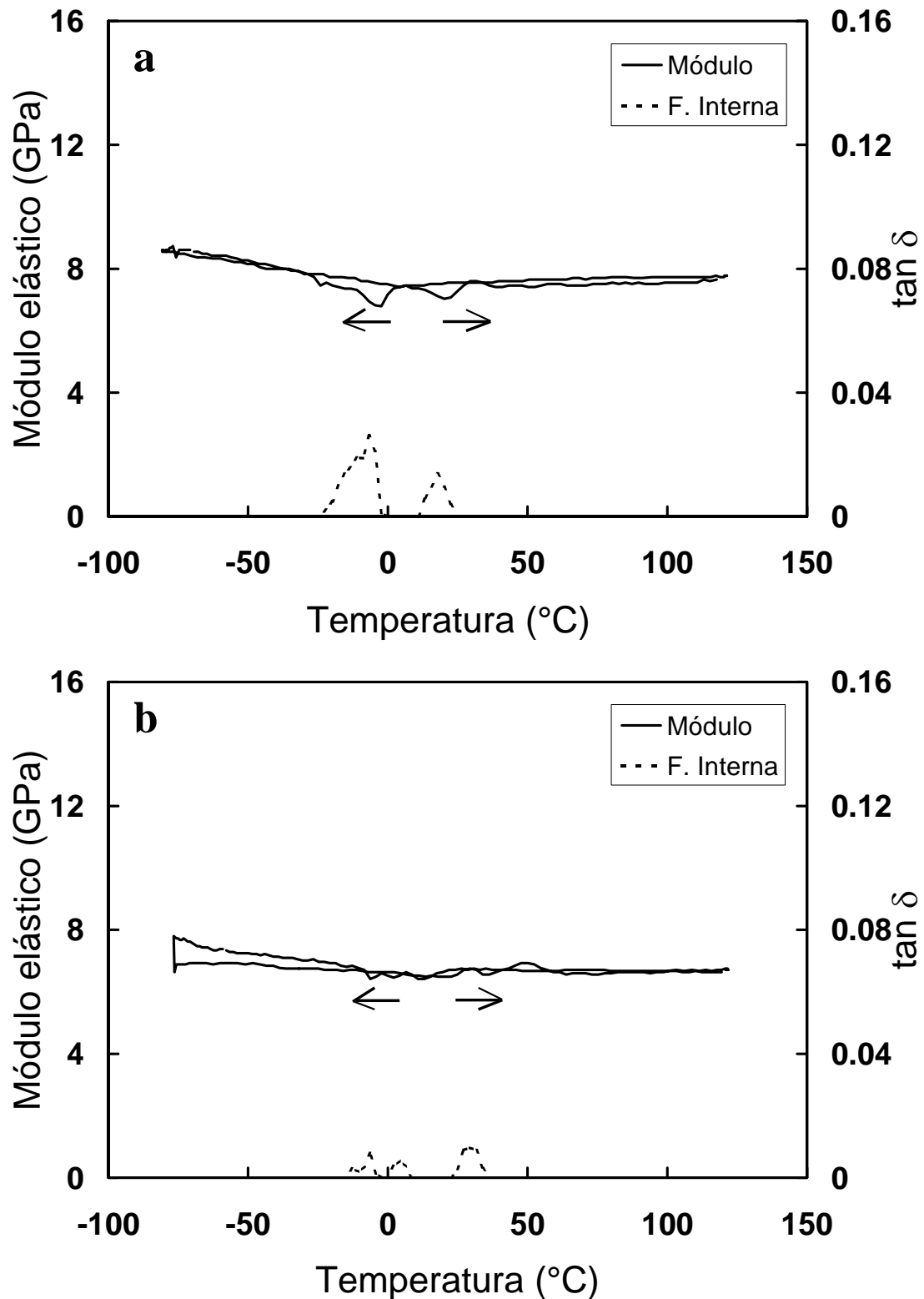
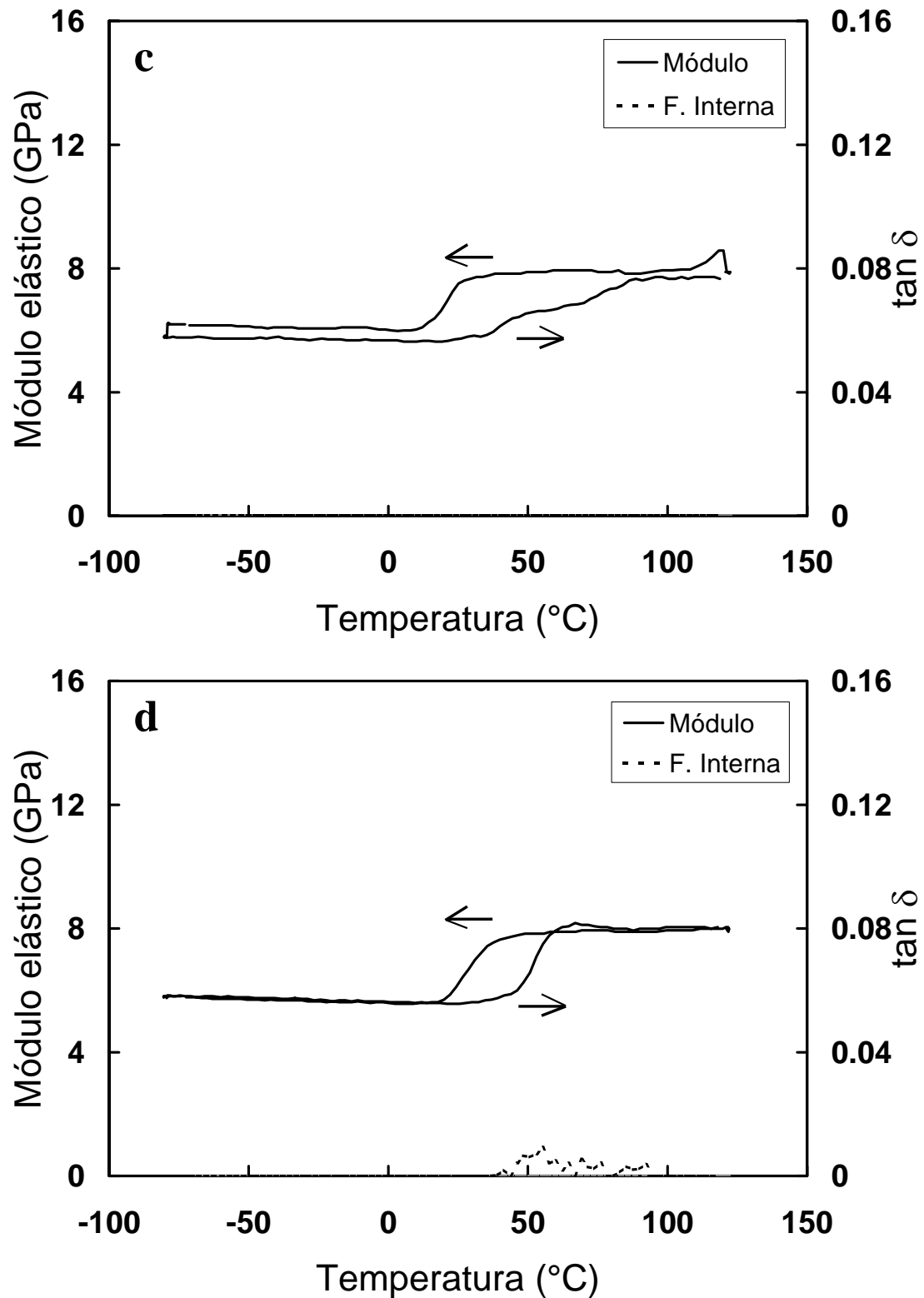


Figura 21.a y 21.b



**Figura 21.** Módulo elástico y fricción interna ( $\tan \delta$ ) obtenidas durante la transformaciones directa e inversa en las muestras de  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$  sin tratamiento térmico inicial (a) y envejecidas 40 horas (b), 100 horas (c) y 180 horas (d) a 500  $^{\circ}\text{C}$ .

diferentes tiempos a 500 °C. Una vez más es necesario recordar que se deben tomar con precaución los valores absolutos de las magnitudes obtenidas, aunque sí pueden ser más significativas sus variaciones. Comparando estas gráficas con las obtenidas para el NiTi, se encuentran diferencias notables; sin embargo la evolución de las curvas con el envejecimiento es análoga.

Inicialmente los valores del módulo para las fases de temperatura alta y baja son muy similares, lo que vendría a señalar que dicha magnitud no sufre cambios significativos por el hecho de estar en martensita o en austenita. También podemos observar unos picos de fricción interna a temperaturas correspondientes a la transformación observada previamente en el calorímetro. Después de 40 horas a 500 °C, esta situación es bastante similar y los cambios no son muy apreciables por lo que respecta al módulo, aunque sí es importante el decrecimiento de la fricción interna. En estados sucesivos del tratamiento térmico el módulo en martensita decrece hasta situarse por debajo del valor que tiene en austenita, el cual es muy similar al del estado sin tratamiento térmico. Esta situación se mantiene hasta las últimas etapas del envejecimiento. La fricción interna tiende a desaparecer, aunque en el registro a 180 horas se aprecien señales de ruido durante el calentamiento.

La explicación de este comportamiento es coherente con el que habíamos mencionado con anterioridad para las muestras binarias. Hemos de recordar que la presencia de una precipitación masiva en el caso anterior se había asociado al decrecimiento del módulo de martensita y, posiblemente, a una ligera subida del de austenita. En la aleación de  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$  la disminución del módulo en martensita es claro si comparamos las medidas después de 40 y 100 horas (es precisamente después de 40 horas cuando se observan los fenómenos de precipitación más exagerados) aunque no se aprecian cambios en el módulo de la austenita. En las primeras etapas del envejecimiento las diferencias entre los módulos no son grandes, probablemente porque la presencia de las dislocaciones no es tan significativa en este caso como en la cinta de NiTi y, por tanto, pequeñas variaciones en su concentración y/o distribución no tienen una influencia tan importante en el módulo como en el caso anterior.

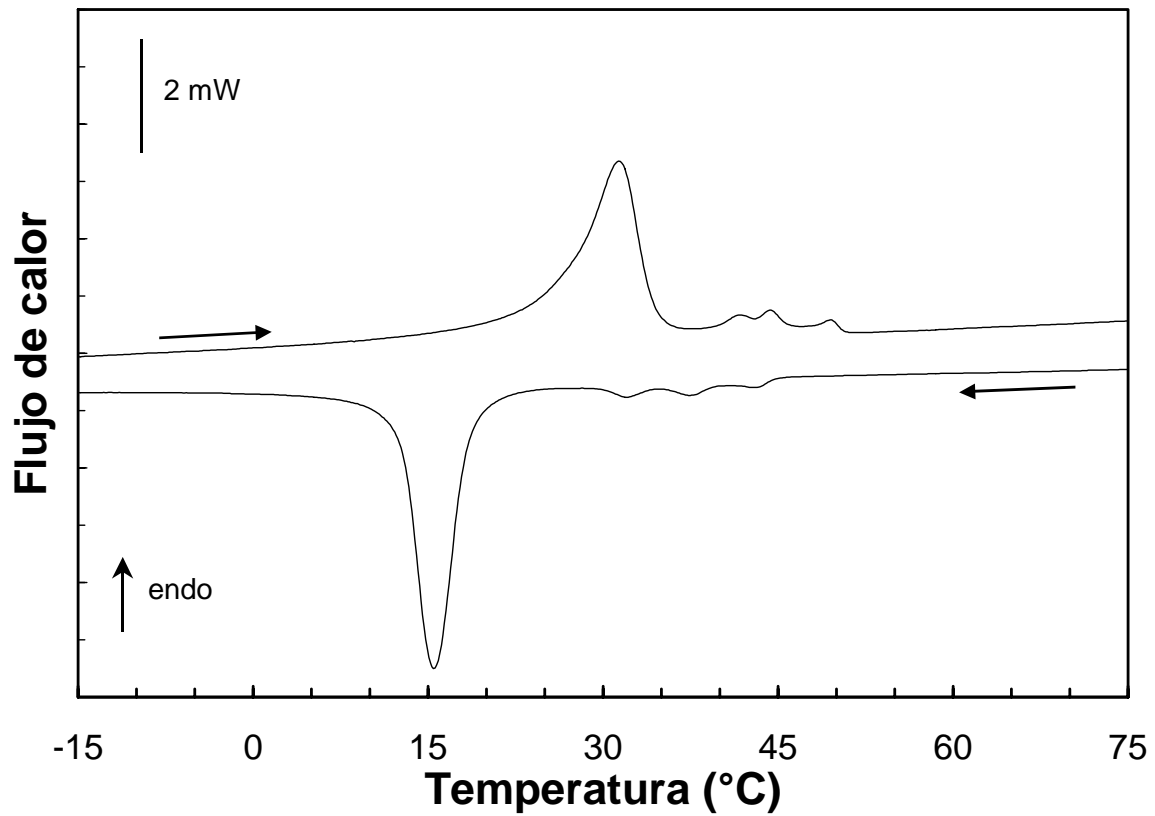
A pesar de que la explicación de las variaciones sufridas por el módulo es común para las dos aleaciones hasta el momento explicadas, no es posible entender el decrecimiento de la fricción interna únicamente con los argumentos del caso anterior. La razón es que esta magnitud es proporcional a la cantidad de material transformado y en esta aleación, como hemos comprobado mediante medidas calorimétricas, el cambio de entalpía para tiempos largos de envejecimiento tiene valores muy bajos respecto los originales. Por tanto es lógico suponer que la cantidad de material que transforma a medida que aumentamos el tiempo del tratamiento térmico decrece. Llegados a este punto es imposible discernir con precisión qué parte de la disminución de la fricción interna corresponde a causas mecánicas de la transformación y qué parte es debida al decrecimiento de la cantidad de material que transforma.

### **3.3 $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$**

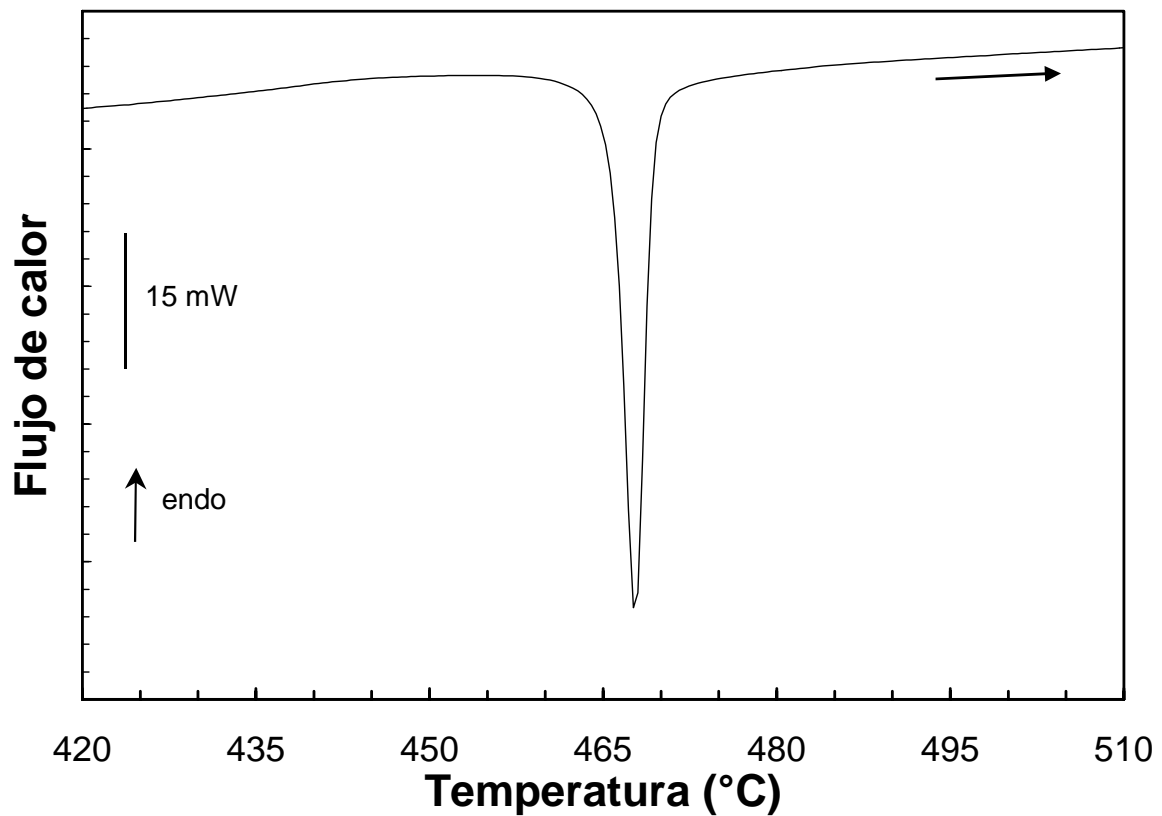
#### **3.3.1 Caracterización de las fases**

De manera análoga a los casos anteriores, la figura 22 muestra un registro realizado con el calorímetro de la cinta seleccionada, aunque después de un proceso de cristalización. Si la muestra se observa en el calorímetro sin ningún tratamiento térmico previo no se obtiene ninguna desviación apreciable de la línea de base, por lo que se puede considerar casi completamente amorfa.

Es interesante el hecho de poder detectar el pico de cristalización mediante calorimetría (figura 23). Las condiciones a las que se produce este proceso (en particular la temperatura a la que cristalice el material y el tiempo que esté en ella) pueden influir en los resultados macroscópicos y, especialmente, microscópicos de las muestras. Este es un tema de estudio bastante atractivo que será tratado con mayor profundidad en un capítulo posterior. El tratamiento habitual de cristalización al que se han sometido las cintas de  $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$  estudiadas en este capítulo es de 3.5 minutos a 610 °C en un baño de sales.



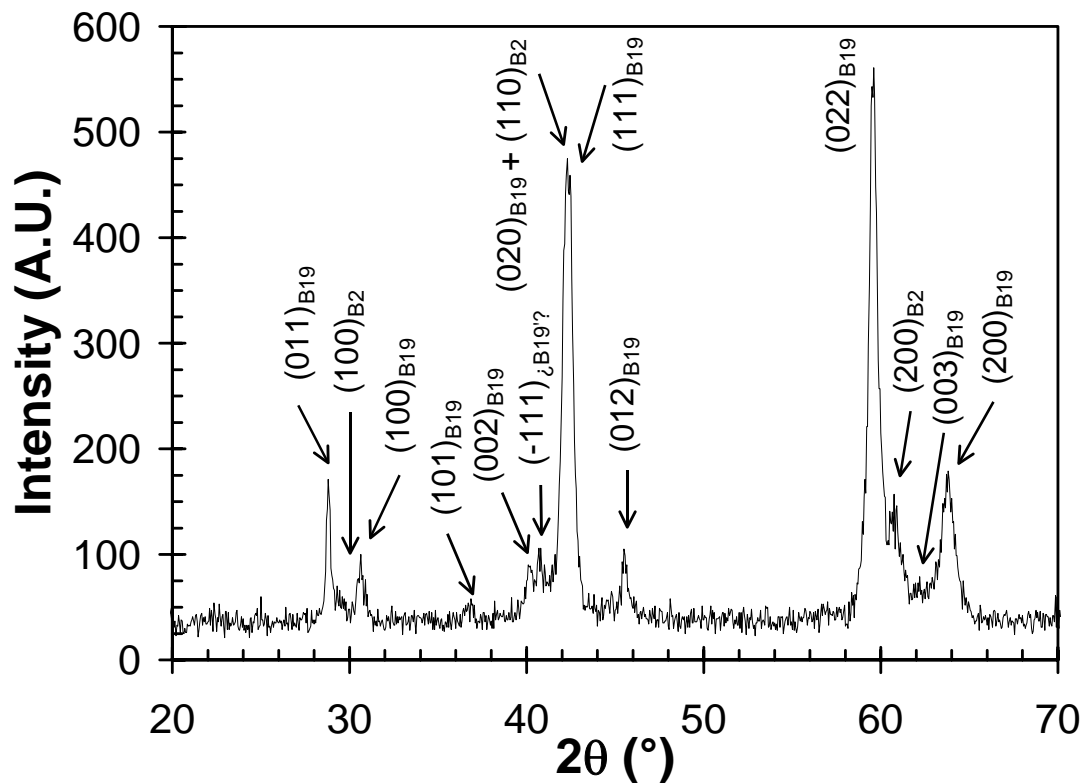
**Figura 22.** Registro de las transformaciones directa e inversa en el DSC de la aleación  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  después de un proceso de cristalización de 3.5 minutos a 610 °C.



**Figura 23.** Termograma mostrando el proceso de cristalización de la cinta de  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  sin tratamiento térmico previo.

La cinta se ha estudiado en el difractómetro de rayos X después del proceso de cristalización (figura 24) obteniéndose una mezcla de fases: la austenita B2 y la martensita B19. La fase de alta temperatura es de estructura cúbica con un parámetro de red  $a = 3.04 \text{ \AA}$ , mientras que la fase de baja temperatura se puede explicar mediante una estructura ortorrómbica con parámetros de red  $a = 2.91 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.29 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.49 \text{ \AA}$ . A pesar de ello, el difractograma presenta un pico claro (el situado en torno a los  $41^\circ$ ) cuyo origen no explica ninguna de estas fases. Algunas publicaciones recientes mencionan la existencia de martensita B19' en cintas fabricadas mediante *melt-spinning* tras el proceso de cristalización (a menudo también presente con la fase B19), aunque es algo que no se observa habitualmente en la misma composición fabricada de manera convencional (*bulk*) [Sat01]. Se ha intentado ajustar el mismo difractograma con algunos parámetros encontrados en la literatura para la B19' en aleaciones con la misma composición que la estudiada en este trabajo ( $a = 2.90 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.11 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.65 \text{ \AA}$  y  $\beta = 97.78^\circ$  [Sat01]), sin embargo el ajuste no es nada satisfactorio. Haciendo algunas variaciones sobre estos parámetros podemos llegar a los valores  $a = 2.93 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.27 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.52 \text{ \AA}$  y  $\beta = 97.03^\circ$  que parecen explicar un mayor número de reflexiones, aunque aún así quedan picos que no se ajustan a ninguno de los valores simulados. Lo que sí muestran estas simulaciones es que la reflexión  $(-111)$  de la estructura B19' podría ser la responsable del pico que no fue posible indexar mediante la estructura B19, lo que señalaría la existencia de aquella fase en nuestra aleación, aunque sea en cantidades menos elevadas que las de la fase B19. A pesar de que es fácil ajustar una sola reflexión a una estructura cualquiera, la existencia confirmada de B19' en referencias de otros autores y la observación aparente de dos etapas en el estudio del efecto memoria inducido térmicamente bajo tensión en esta misma aleación (experimentos que se verán en el capítulo 5) hacen pensar en que la hipótesis de la existencia de B19' es muy probable. Aunque el difractograma nos lleva a pensar que la cantidad de B19' es minoritaria, es difícil hacer un análisis cuantitativo de la presencia de ambas fases en la aleación sin utilizar métodos de refinamiento de difracción de rayos X (como el método de Rietveld), ya que muchos picos de ambas fases, con los parámetros señalados anteriormente, coinciden en la posición angular.





**Figura 24.** Difracción de rayos X de la muestra de  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  después de un proceso de cristalización consistente en 3.5 minutos a  $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en el que aparecen las dos fases implicadas en la transformación: la austenita y la martensita.

### 3.3.2 Medidas calorimétricas de la evolución en función del tiempo de envejecimiento

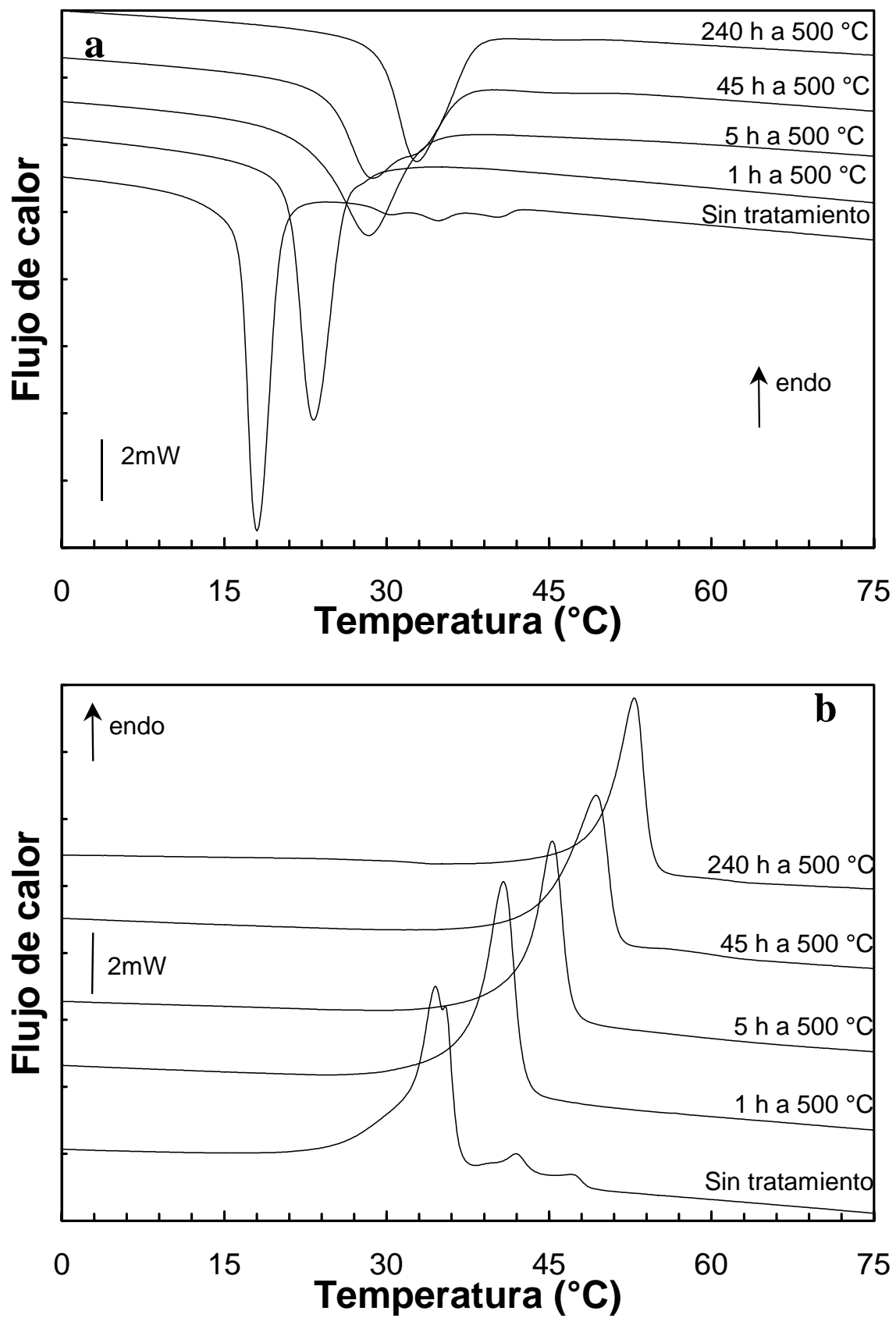
También la aleación  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ , una vez cristalizada, ha sido sometida a un proceso de envejecimiento continuado a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , similar al realizado al resto de aleaciones estudiadas en este capítulo. En la tabla 4 están representados los tiempos de envejecimiento a dicha temperatura, así como la temperatura del pico (medida en el calorímetro) y el cambio de entalpía asociados a la transformación martensítica, tanto en el calentamiento como en el enfriamiento.

**Tabla 4.-** Temperaturas del pico en el termograma y calor de transformación asociado a la transformación para cada valor del tiempo de envejecimiento a 500 °C de la muestra de Ni<sub>25</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>25</sub>.

Ni <sub>25</sub> Ti <sub>50</sub> Cu <sub>25</sub>				
Tiempo envejec. (horas)	Transformación directa		Transformación inversa	
	Pico (°C)	$ \Delta H $ (J/g)	Pico (°C)	$ \Delta H $ (J/g)
0.1	34.4	11	18.1	10.3
0.5	39.3	10.5	22.1	10
1	40.7	9.9	23.3	9.5
2	42.2	9.5	24.8	9
5	45.2	8.4	28.4	8.1
10	47.8	7.6	27.2	8
23	48.9	7.6	27.4	7.9
45	49.3	7.6	28.9	7.9
106	51.2	7.3	31.1	8.4
239	52.8	6.8	32.9	7

Al igual que en los casos anteriores, la figura 25 representa una selección de termogramas tomados tras diferentes tiempos de envejecimiento a 500 °C, lo que nos muestra gráficamente la evolución de la forma y temperaturas de la transformación. Por otra parte, en las figuras 7 y 8 encontramos la evolución del pico de la transformación y de los cambios de entalpía en función del tiempo a 500 °C, de modo comparativo con el resto de aleaciones del estudio. En ambas figuras podemos observar un decrecimiento de la variación de entalpía de manera continuada, y aproximadamente constante, durante todo el tiempo de envejecimiento. Paralelamente se obtiene un incremento constante de las temperaturas de transformación de manera suave.

La forma de los picos (figura 25) varía ligeramente, haciéndose estos más anchos a medida que aumentamos el tiempo de envejecimiento, sensación que se ve incrementada por la pérdida de altura de los mismos. Aunque los picos se ensanchan con el tiempo de envejecimiento, la histéresis de la transformación, medida de pico a pico, se mantiene constante. También es curiosa la desaparición de los pequeños satélites que acompañan a la muestra recién cristalizada después de tiempos muy cortos de envejecimiento (1 hora). No se han observado la aparición de dobles picos sugiriendo la doble transformación a B19 y B19’.



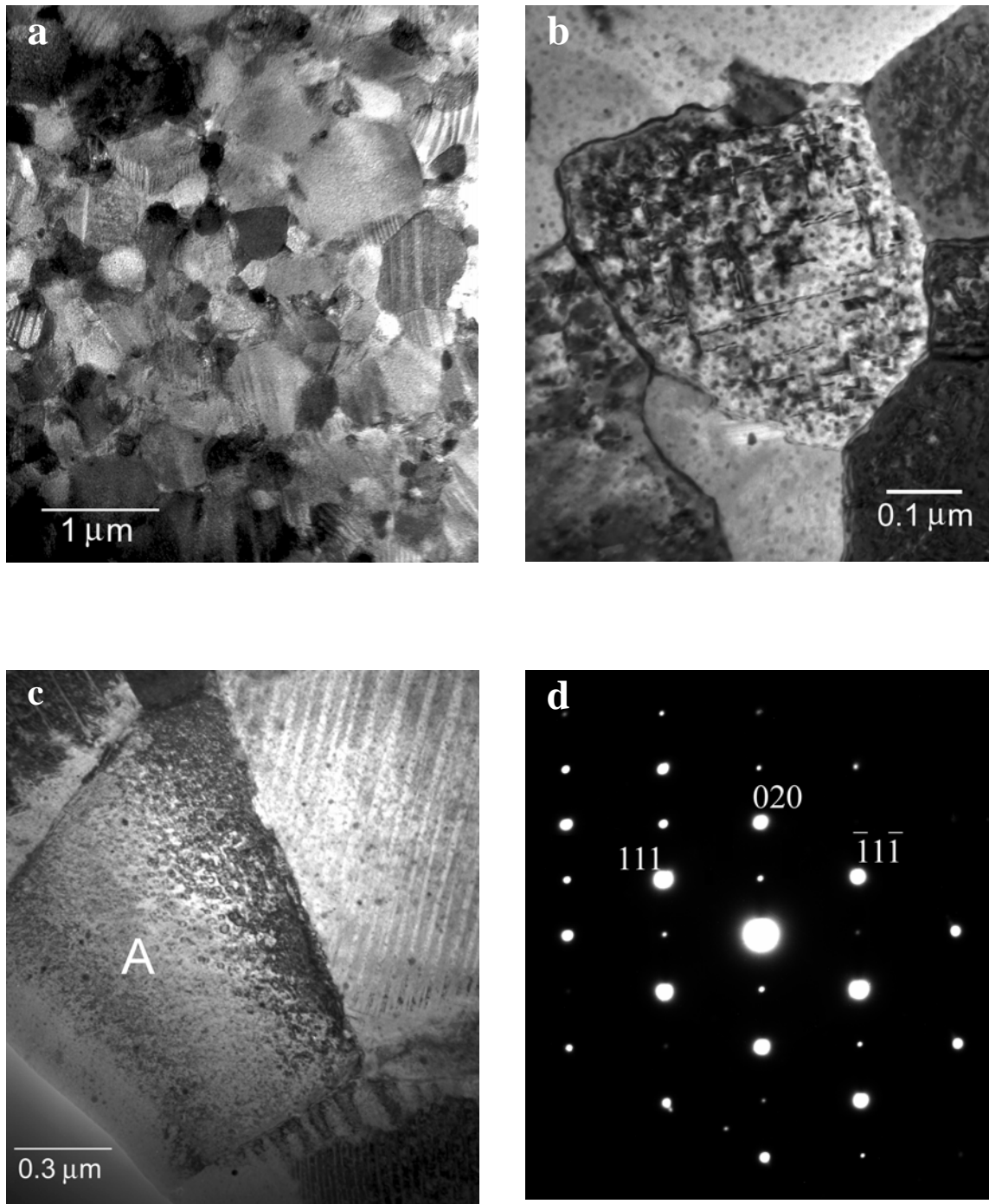
**Figura 25.** Conjunto de registros tomados con el DSC durante la transformación (a) y retransformación (b) tras diversos tiempos de envejecimiento del  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  a 500 °C.

### 3.3.3 Estudio microestructural de las fases con el envejecimiento

Las muestras cristalizadas contienen una distribución no homogénea de tamaños de grano, distribuyéndose habitualmente por zonas. Es muy habitual encontrar zonas con granos pequeños y en éstas hay muchos de ellos por debajo de los 0.2  $\mu\text{m}$  de diámetro (figura 26.a). Aunque hay granos con poca presencia de defectos, lo normal es encontrar una densidad elevadas de precipitados, bien esferoidales bien alargados (figura 26.b).

Una vez más, debido a que las temperaturas de transformación son próximas a la temperatura ambiente, podemos encontrar parte de los granos en estado austenítico y otros en estado martensítico. Muchos de los granos que están en martensita, especialmente los más pequeños, no muestran la típica microestructura autoacomodante de la martensita, sino que son monovariantes o, en muchos otros casos, bivariantes. Esto hace pensar que los esfuerzos locales a los que está sometida la martensita por estar en granos tan pequeños deben inducir algún tipo de variante preferencial y hacer que la configuración de menos variantes sea más estable energéticamente. Así, en la figura 26.c es posible ver un grano monovariante identificado con la letra “A” rodeado de otros granos bivariantes. La difracción del mismo (figura 26.d) nos muestra que la estructura es B19. Tampoco es común observar en la martensita dos variantes en cada grano en su proceso de autoacomodación, probablemente por la misma razón que encontramos frecuentemente granos monovariantes. En la caracterización microestructural de esta aleación no se han encontrado zonas con una alta densidad de dislocaciones, como en los casos anteriores, cosa que resulta normal dado que la cinta sólo ha sido cristalizada, aunque algunos de los defectos con forma alargada que se ven en la figura 26.b podrían ser confundidos con dislocaciones.

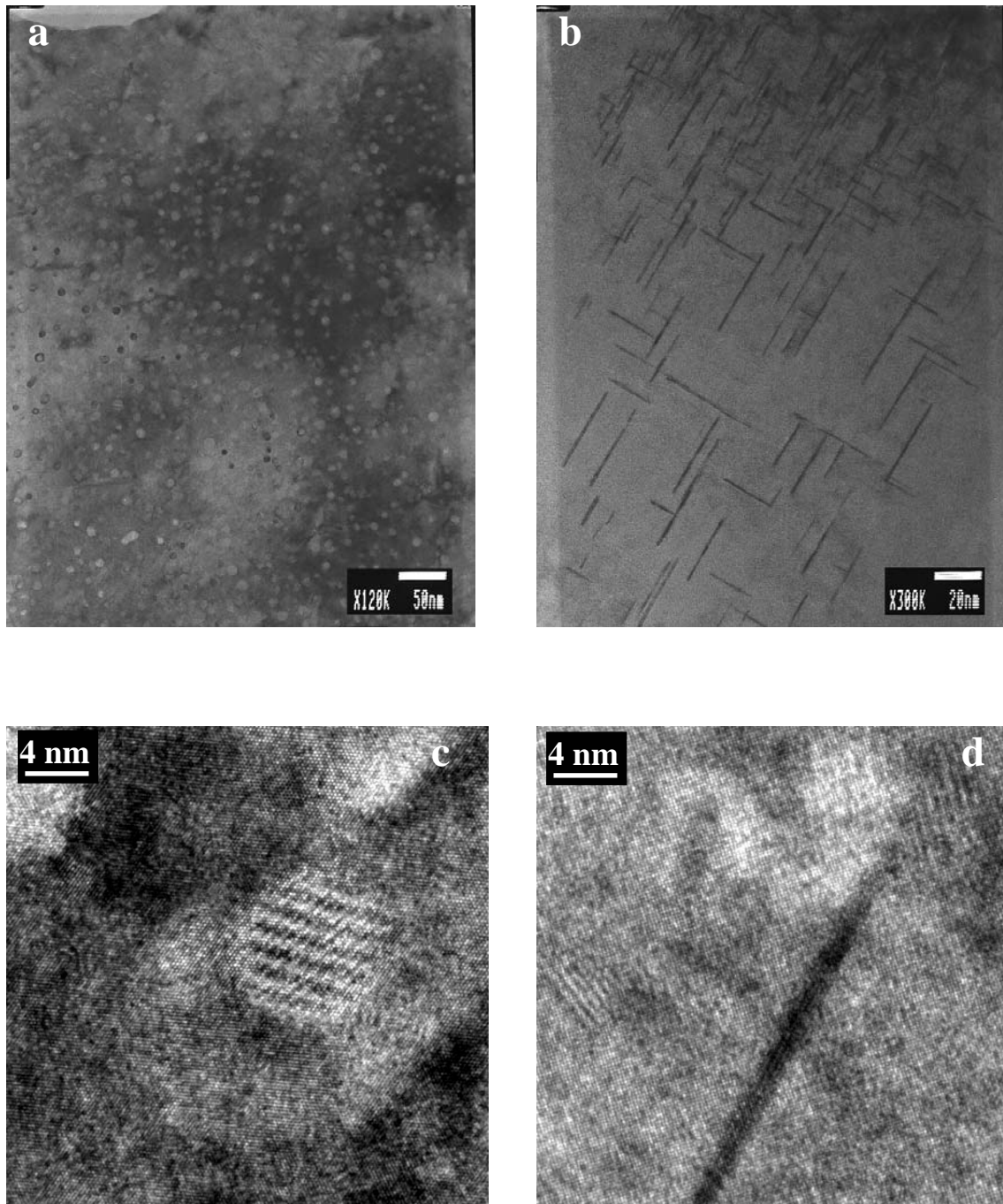
Como ya se ha visto en la figura 26.b, en los granos de la aleación sin otro tratamiento térmico que la cristalización es posible encontrar una distribución muy fina de precipitados esferoidales de pocos nm de tamaño. En la figura 27.a se muestra una zona en la que aparecen, de manera mayoritaria, una acumulación de estos precipitados. Sin embargo, ya en la figura 26.b podía observarse la existencia de otros precipitados de



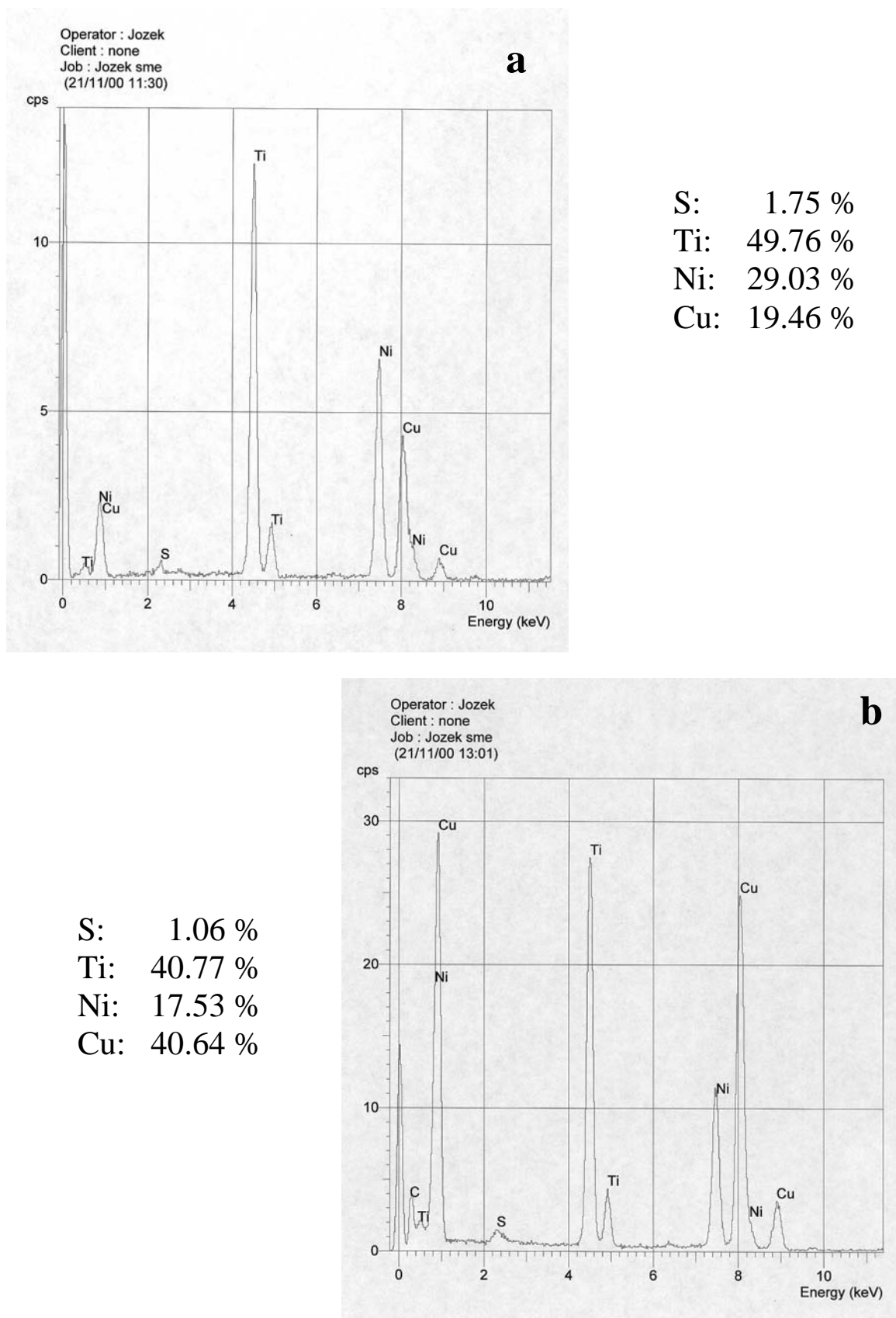
**Figura 26.** Micrografías tomadas con el microscopio de transmisión de electrones en una muestra cristalizada de  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  y sin tratamiento térmico donde se muestra una vista general de los granos (a) y una vista más detallada de los mismos donde se pueden observar los dos tipos de defectos comunes en este estado (b). En (c) es posible observar un grano en martensita B19 monovariante, identificado con la letra A, cuya difracción aparece en (d).

forma alargada; en la figura 27.b es posible ver una zona donde estos defectos aparecen de manera claramente predominante, formando redes cuyas proyecciones se cruzan perpendicularmente. Estos precipitados están orientados en la dirección de los planos  $\{001\}_{B2}$  y tienen una composición cercana al TiCu como muestran experimentos realizados mediante EDS. En la figura 28.a se muestra el espectrograma de la matriz, con las composiciones estimadas a partir del registro, mientras que en la figura 28.b se pueden ver los datos análogos para los precipitados alargados. En la figura 27.c es posible ver una imagen de alta resolución de un precipitado de forma esférica, mientras que en la figura 27.d se muestra un precipitado lineal en una imagen también de alta resolución. Recientemente se ha registrado un incremento en el interés en esta aleación fabricada mediante *melt-spinning*, como pone de manifiesto el número de trabajos al respecto presentados en la ESOMAT-2000. Esto ha supuesto la aparición de algunas publicaciones en las que se estudian la aparición de estos precipitados de forma alargada, en las cuales también se apunta que la composición de los mismos es TiCu, de estructura tetragonal B11 y están orientados en las direcciones  $\{001\}_{B2}$  [Rös00].

Después de haber envejecido las muestras tan sólo durante 5 horas a 500 °C es posible observar un incremento considerable en el tamaño de los precipitados lineales, aunque la cantidad de los mismos no parece haber aumentado en la misma medida. En la figura 29.a es posible observar una de estas zonas, en la cual se aprecia el incremento notable del grosor de los mismos, hasta el punto que ya no pueden seguir llamándose “lineales”. La difracción de una de estas zonas (figura 29.b) nos muestra los puntos correspondientes a la austenita (indexados en la figura) así como unas líneas difusas en las direcciones  $\langle 100 \rangle$  correspondientes a los precipitados y, en particular, a su forma alargada en la direcciones mencionadas.

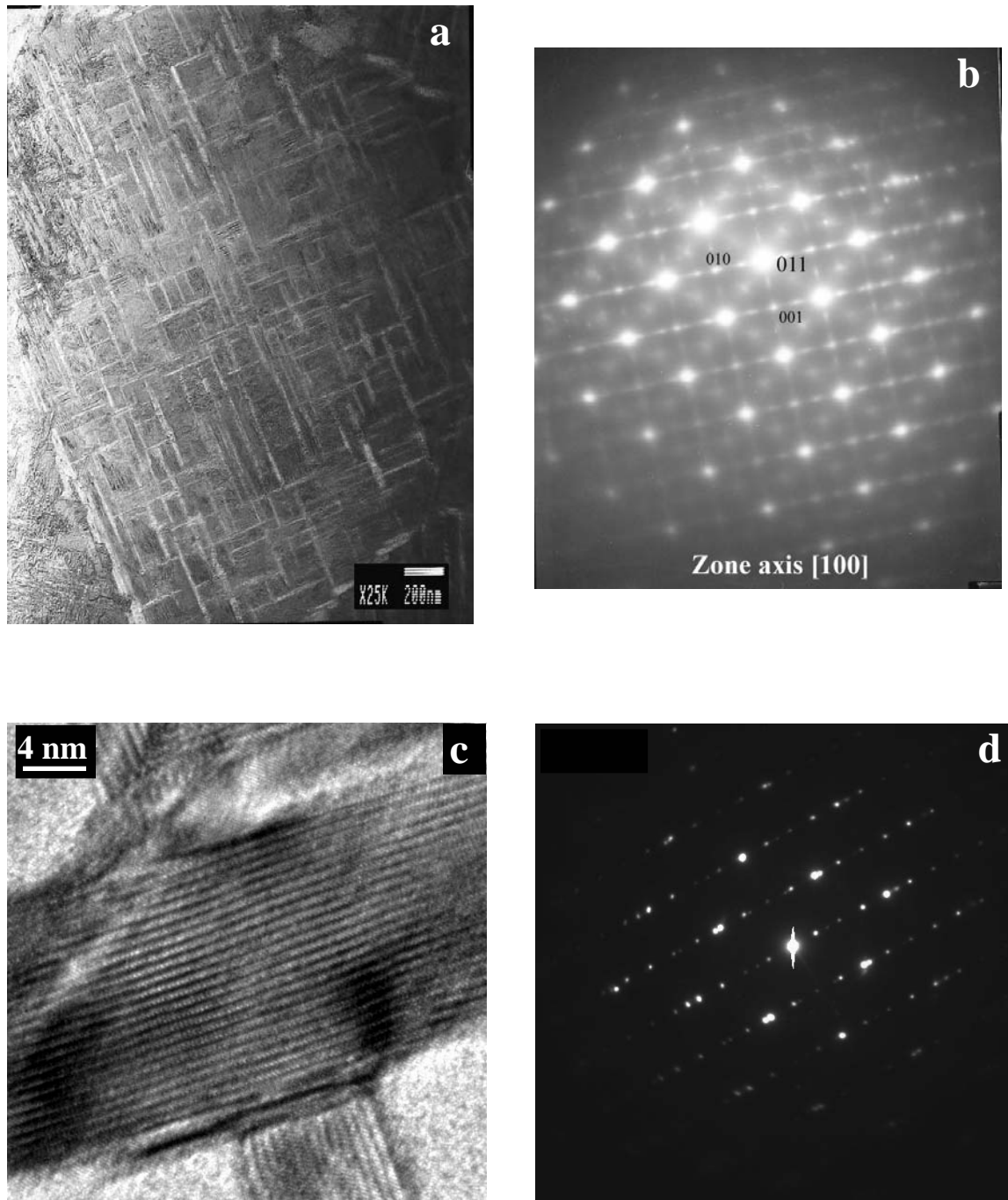


**Figura 27.** Imágenes más detalladas de zonas con los dos tipos de defectos encontrados en la cinta de Ni-Ti-Cu25 sin tratamientos térmicos. En (a) se muestra una zona con los defectos esféricos, mientras que en (b) aparece una zona en austenita con los defectos lineales orientados en la direcciones  $\langle 100 \rangle$ . En (c) y (d) se pueden apreciar sendas imágenes de alta resolución de un precipitado esférico y uno lineal, respectivamente.



**Figura 28.** Registros de los espectrogramas EDS obtenidos en la cinta de Ni-Ti-Cu25 después de 5 horas a 500 °C. En (a) se muestra el espectrograma y la composición aproximada de la matriz, mientras que en (b) corresponde a un precipitado alargado.



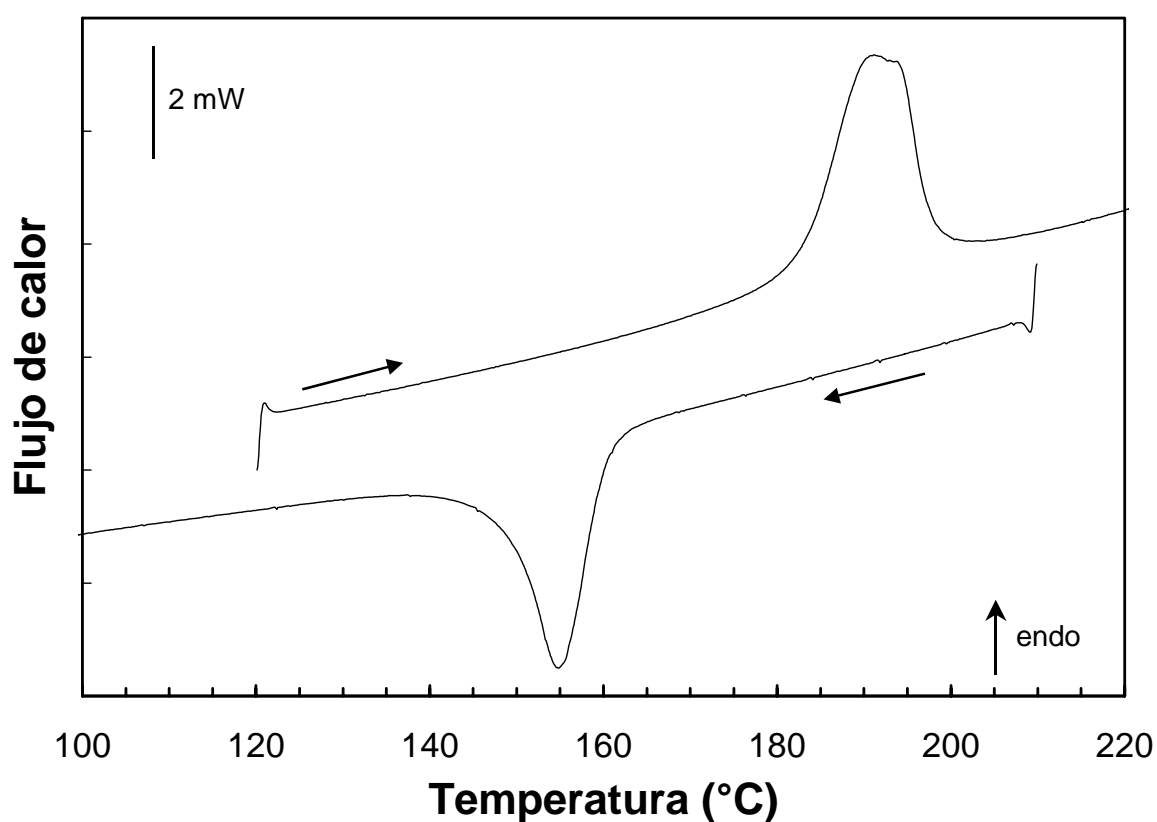


**Figura 29.** Micrografías realizadas con el TEM de una cinta de Ni-Ti-Cu25 tras 5 horas a 500 °C en la que aparecen los precipitados lineales mucho más desarrollados. En (a) se puede observar una imagen en campo claro, mientras que en (b) se observa la difracción de una zona típica con contribuciones de la matriz (indexadas en la figura) y de los precipitados. En (c) se ve una imagen de alta resolución de los precipitados lineales después del tratamiento térmico mencionado y (d) una difracción de los precipitados.

### 3.4 $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$

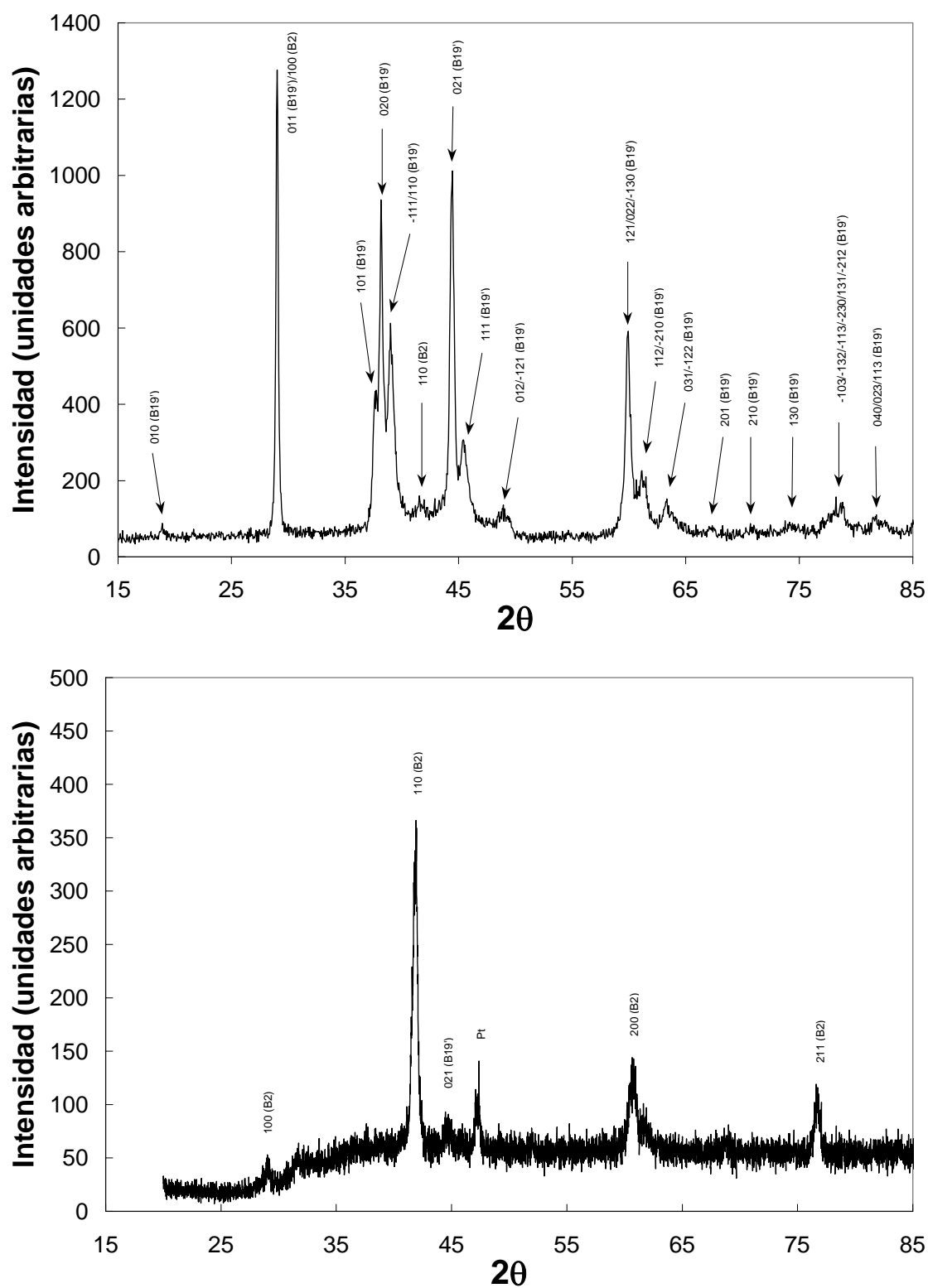
#### 3.4.1 Caracterización de las fases

La figura 30 representa un ciclo registrado con el DSC en una muestra sin tratamiento térmico inicial. Como ya había ocurrido en el caso de la aleación con un 5% de cobre, el pico es simple y por tanto, parece lógico pensar inicialmente en la presencia única de dos fases (fase matriz y martensita).



**Figura 30.** Curvas de DSC correspondientes a los procesos de calentamiento y de enfriamiento en una muestra de  $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$  sin tratamiento térmico previo.

Utilizando difracción de rayos X (figura 31) intentamos identificar la estructura de cada una de las fases mediante el análisis de los picos de difracción que aparecen en los difractogramas. La figura 31.a nos muestra el diagrama de difracción registrado a temperatura ambiente, con lo que se puede obtener el tipo de estructura cristalina de la



**Figura 31.** Difractogramas realizados a temperatura ambiente (a) y a 250 °C (b) para el  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ . Los picos más representativos de ambas fases se han indicado mediante la familia de planos de la reflexión y la fase a la que corresponden.

fase de baja temperatura con sus respectivos parámetros de red. La estructura es monoclinica (B19') con parámetros de red  $a = 3.03 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.83 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.08 \text{ \AA}$  y  $\gamma = 102.7^\circ$ . A pesar de ello queda un pico claro sin identificar, situado en una posición angular ligeramente inferior a  $42^\circ$ . En la figura 31.b encontramos el difractograma obtenido a  $250^\circ\text{C}$  y en él podemos ver que la estructura correspondiente es la cúbica (B2), cuyo parámetro de red, a esta temperatura, es  $a = 3.08 \text{ \AA}$ . También se encuentra un pico que no puede ser de esta estructura y que sí podría corresponder a un pico de martensita, lo que nos indicaría que la transformación no se ha completado a esa temperatura o que ha quedado martensita retenida en la matriz. Una vez encontrado el parámetro de red de la austenita, es posible correlacionar el pico no identificado de la figura 31.a con la reflexión 110 de la estructura B2. No se ha encontrado una explicación realmente más satisfactoria para la aparición de este pico a temperaturas tan bajas respecto la  $M_f$  encontrada mediante calorimetría, que el argumento de que han quedado zonas sin transformar a martensita. Quizás el grosor tan pronunciado de los picos calorimétricos evita poder estimar de manera satisfactoria las verdaderas temperaturas de transformación, y en realidad queda algo de austenita a esas temperaturas. Sin embargo este pico se ha identificado en otros trabajos con material *bulk* como un pico de austenita [Pot98], lo que implica que no es una característica peculiar de las cintas fabricadas mediante *melt-spinning*. También en la figura 31.a se señalan dos picos de austenita que coinciden con las posiciones angulares de picos de la red martensítica, aunque la contribución de aquella a los picos de reflexión, en caso de que la hipótesis de la existencia de austenita a temperatura ambiente sea cierta, sería nimia.

#### 3.4.2 Medidas calorimétricas de la evolución en función del tiempo de envejecimiento

Los datos más característicos de la transformación y la retransformación en función de los tiempos de tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$ , obtenidos a partir de las medidas en el calorímetro, aparecen en la tabla 5. La determinación de las magnitudes que aparecen en ella se ha realizado de manera similar a los casos anteriores.

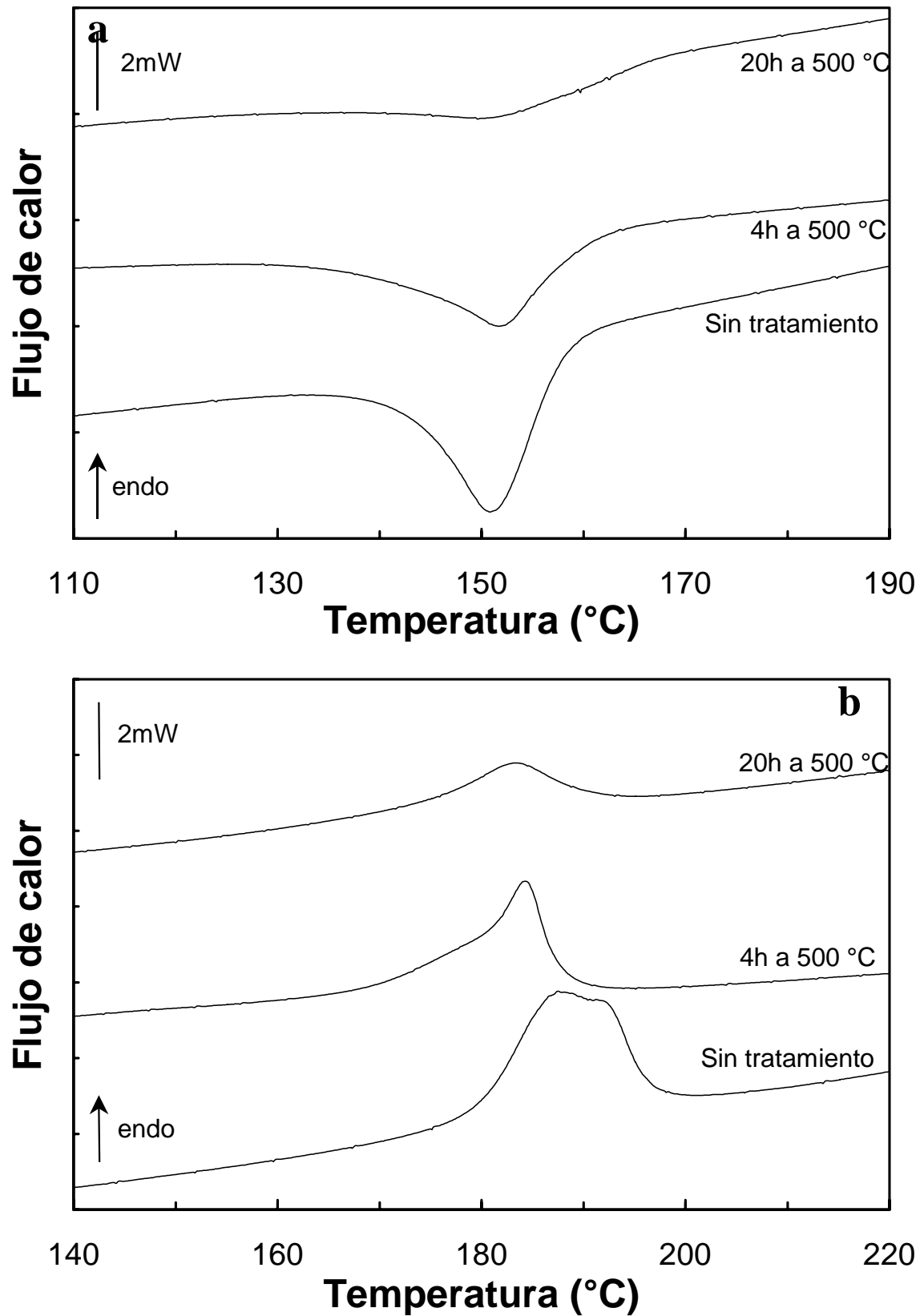
**Tabla 5.** Temperatura del pico del termograma, temperaturas del inicio ( $M_s$ ) y el término ( $M_f$ ) de la transformación, temperaturas del principio ( $A_s$ ) y final ( $A_f$ ) de la retransformación, junto con los cambios de entalpía y entropía en función del tiempo de envejecimiento a 500 °C en la muestra de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ .

$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$										
Tiempo Envejec. (horas)	Transformación directa					Transformación inversa				
	Pico (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$ \Delta H $ (J/g)	$ \Delta S $ (J/gK)	Pico (°C)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$ \Delta H $ (J/g)	$ \Delta S $ (J/gK)
As rec.	155	168	116	20	0.047	191	165	211	22	0.047
0.5	147	163	106	17	0.042	182	152	193	17	0.039
1.5	152	164	117	15	0.036	183	152	196	16	0.035
4	154	172	104	15	0.036	184	154	198	13	0.028
10	155	176	106	11	0.025	184	151	200	10	0.023
20	152	174	116	8	0.019	184	152	200	9	0.019
40	152	178	116	4	0.010	181	151	205	4	0.009

De los primeros resultados mostrados en la tabla podemos ver que la aleación que contiene hafnio es la única, de las tres escogidas para estudiar, que presenta realmente altas temperaturas de transformación en el estado inicial sin tratamiento térmico previo. Sin embargo el envejecimiento a 500 °C conduce a una rápida descomposición, como se puede observar en la figura 32, en la que se muestran algunos de los termogramas obtenidos con muestras de Ni-Ti-Hf envejecidas a diferentes tiempos, tanto para la transformación directa como para la retransformación.

También encontramos información de la serie realizada para esta aleación en las figuras 7 y 8, donde se pueden estudiar las evoluciones de las variaciones de energía y de los picos de temperatura durante el proceso y ver las diferencias con las otras aleaciones estudiadas.

El conjunto de medidas a lo largo del tiempo de envejecimiento no es suficiente para poder intuir una tendencia en la variación de la forma de los registros o las temperaturas de transformación. En los pocos termogramas obtenidos antes de la extinción prácticamente total de la transformación, no parece que haya una variación importante de los valores de las temperaturas. Lo más relevante, con diferencia, es el gran cambio que sufre la variación de entalpía asociado a la transformación. Es



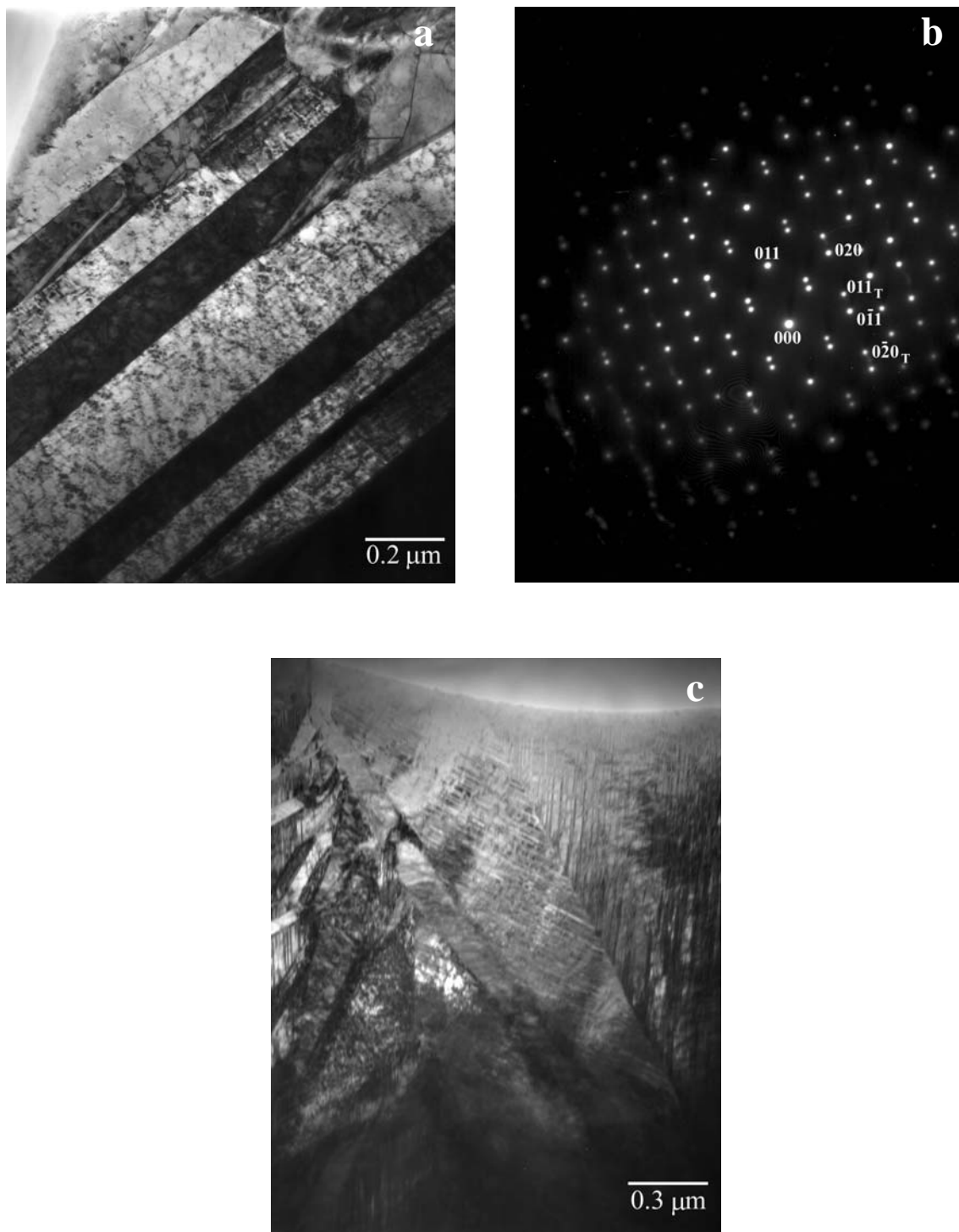
**Figura 32.** Selección de curvas calorimétricas medidas tras diversos tiempos de tratamiento térmico a 500 °C durante los procesos de la transformación directa (a) e inversa (b) del  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ .

precisamente el decrecimiento tan rápido de las energías de transformación lo que impide poder realizar envejecimientos de larga duración en la aleación con hafnio. Desde las primeras etapas del envejecimiento del material ya se observa una continua pérdida de esta magnitud, lo que se asocia con una pérdida de material transformable, que se refleja en los registros como una tendencia del pico a rebajar su altura. El fenómeno es muy similar, tanto en los resultados del enfriamiento como del calentamiento.

### 3.4.3 Estudio microestructural de las fases con el envejecimiento

Se han realizado algunas observaciones en varias muestras de esta aleación para poder explicar el fenómeno observado macroscópicamente en el calorímetro. Algunas de las fotografías que se han tomado forman parte de la figura 33. En las muestras sin tratamiento térmico podemos ver la existencia de una densidad notable de dislocaciones enmarañadas con las placas de martensita, ya que a temperatura ambiente la aleación está en la fase B19' (figura 33.a). Esto hace que el contraste que se observa en las fotografías no sea tan bueno como en las anteriores aleaciones y tanto las dislocaciones como los precipitados sean difíciles de distinguir. Éstos no parecen tener un gran tamaño en esta aleación y los que han sido observados tienen un tamaño muy pequeño, del orden de 10 nm los más voluminosos (figura 33.a). Se pueden encontrar zonas donde placas de martensita son realmente grandes lo que mejora el contraste de los defectos, a pesar de estar en martensita, y facilita la obtención de buenos patrones de difracción (figura 33.b). En la figura 33.c es posible observar otra zona que no tiene las placas tan grandes pero que también es bastante común en la microestructura de la aleación sin ningún tratamiento térmico.

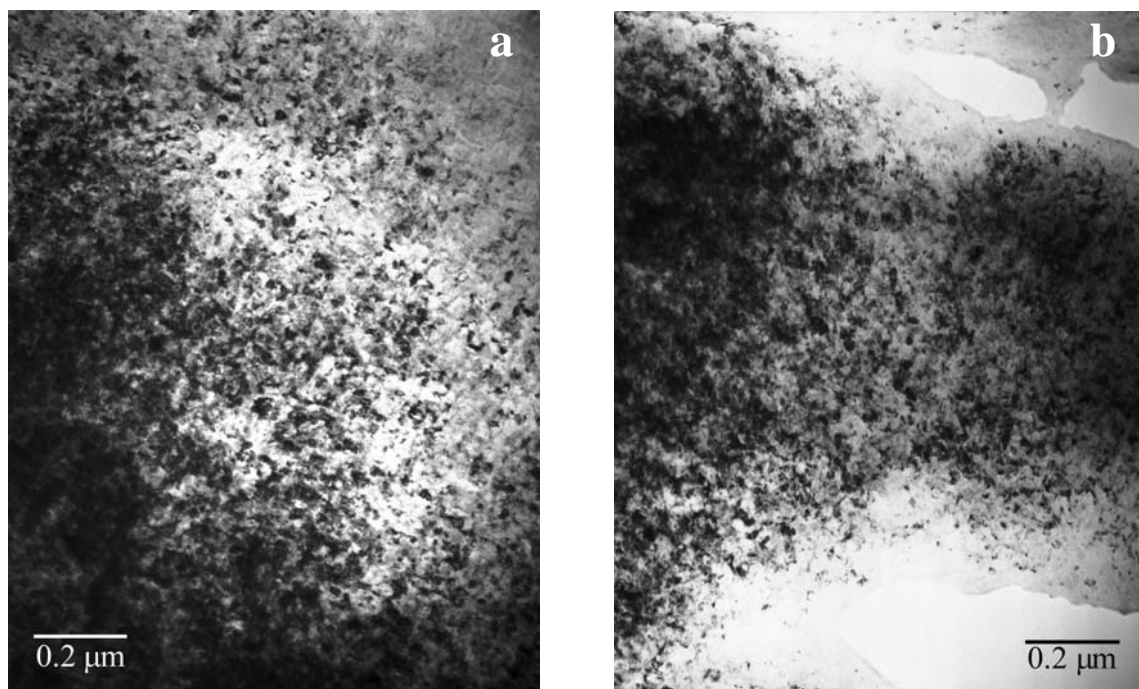
Al envejecer las muestras, las dislocaciones presentes en el estado inicial desaparecen rápidamente, al igual que en las otras aleaciones, pero la descomposición de la aleación es bastante diferente. Incluso después de tan sólo 10 horas a 500 °C es posible apreciar de manera muy clara la aparición de una distribución muy densa de pequeños precipitados (alrededor de 20 nm) que abarcan gran parte de la superficie observada (figura 34.a-b). A pesar de que el tamaño de los precipitados es bastante más



**Figura 33.** Micrografías tomadas con el microscopio de transmisión de electrones en una muestra de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  sin tratamiento térmico. En (a) es posible ver las placas de martensita de dos variantes con relación de macla, cuyo patrón de difracción se muestra en (b). En (c) se muestra otra zona con variantes más pequeñas y *microtwinning*.



pequeño que en las aleaciones anteriores, cuando estaban en las últimas etapas del tratamiento térmico, el gran número existente hace que la cantidad de fase precipitada resulte ser una fracción importante del total. En un material fabricado convencionalmente con un 12 % at. de Hf, los precipitados se han identificado como  $(\text{Ti,Hf})_4\text{Ni}_2\text{O}_x$  con  $x \leq 1$  y con estructura fcc [Oli95]. Asimismo en [Dal01] se incluye un sumario de algunos estudios de precipitados en estas aleaciones, aunque la gran mayoría de los trabajos se han realizado con composiciones más pobres en hafnio. En ellos se señala la tendencia de esta aleación a producir precipitados del tipo  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , los cuales se hacen mucho más estables con la incorporación a su estequiometría del oxígeno, procedente mayormente del entorno, formando los precipitados asociados  $(\text{Ti,Hf})_4\text{Ni}_2\text{O}_x$  con forma dentrítica. Asimismo, tratamientos de envejecimiento a temperaturas de 700 °C resultan en un incremento del tamaño y la densidad de estos precipitados.



**Figura 34.** Imágenes de campo claro tomadas con el microscopio de transmisión de electrones en la muestra de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  envejecida durante 10 horas a 500 °C. Tanto (a) como (b) muestran la microestructura típica de esta aleación en este estado.

#### 3.4.4 Evolución de la transformación con el envejecimiento estudiada con DMA

La figura 35 presenta los registros del módulo elástico y de la fricción interna para una muestra de Ni-Ti-Hf a diferentes tiempos de envejecimiento. Sin embargo la rápida degradación de la muestra no nos permite establecer una progresión clara como en los casos anteriores. Es cierto que para las dos primeras gráficas podemos observar una tendencia en la que el módulo elástico de martensita desciende y el de austenita eleva sus valores, al igual que pasaba en los casos anteriores. Pero estos dos únicos registros no son suficientes para poder correlacionar con los fenómenos que se están produciendo en el material ni establecer una tendencia clara. Por lo que respecta a la fricción interna, ya presenta ruido a las 4 horas de tratamiento mientras que después de 32 horas es imposible apreciar la transformación ni mediante fricción interna ni mediante el módulo, lo que concuerda con el pequeño cambio de entalpía registrado mediante las medidas calorimétricas.

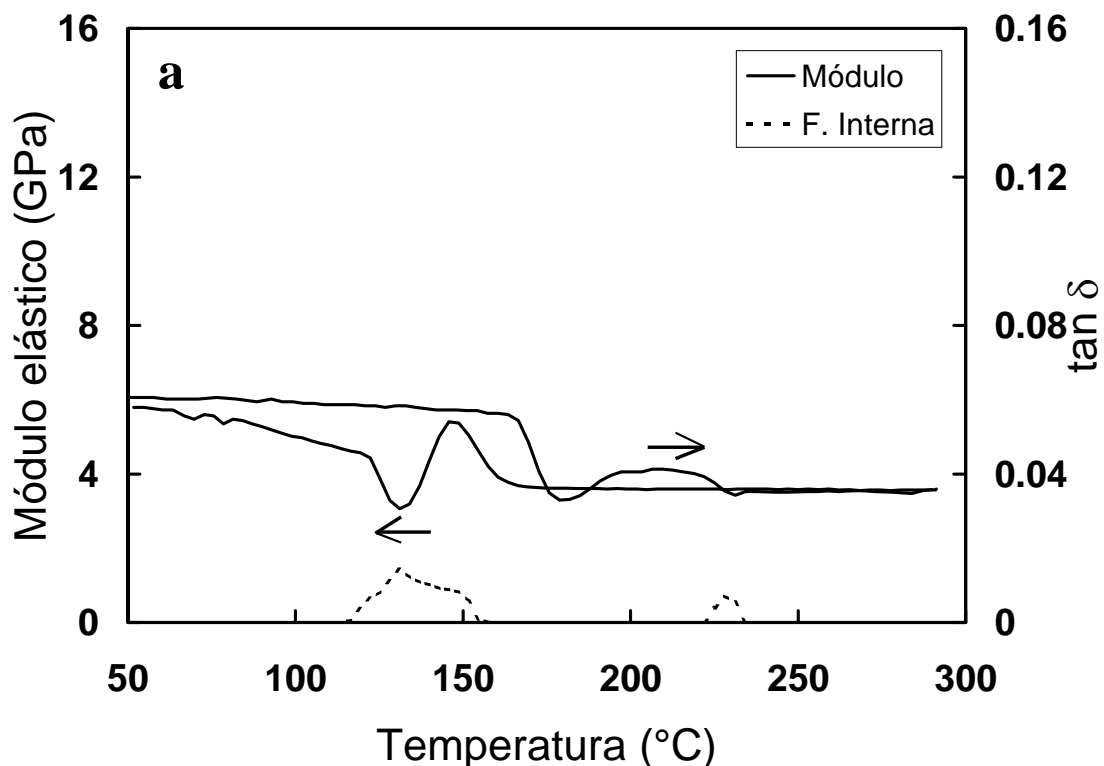
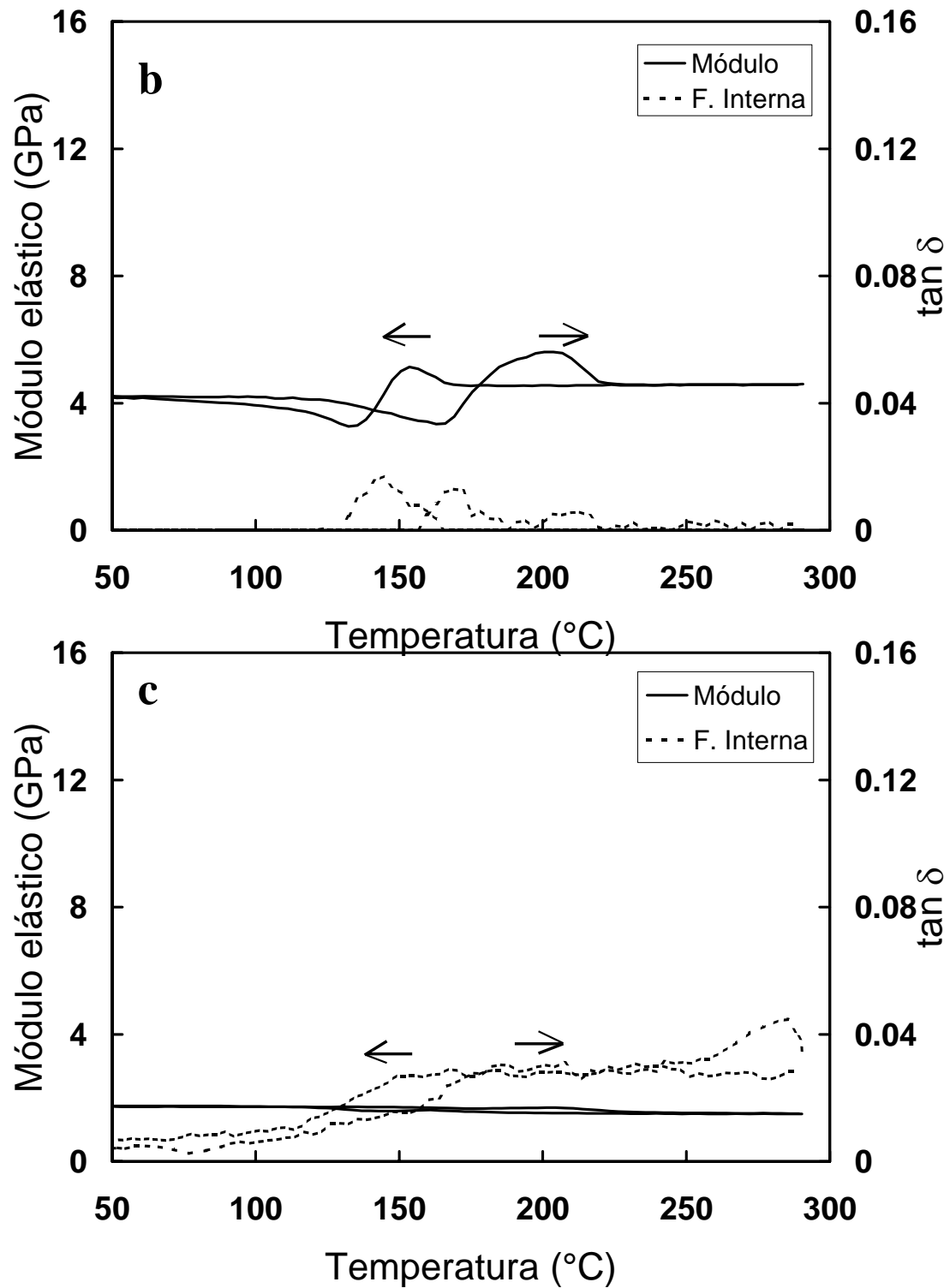


Figura 35.a



**Figura 35.** Módulo elástico y fricción interna ( $\tan \delta$ ) obtenidas durante la transformación y retransformación de las muestras de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  sin envejecer (a) y tras 4 horas (b) y 32 horas (c) a 500 °C.

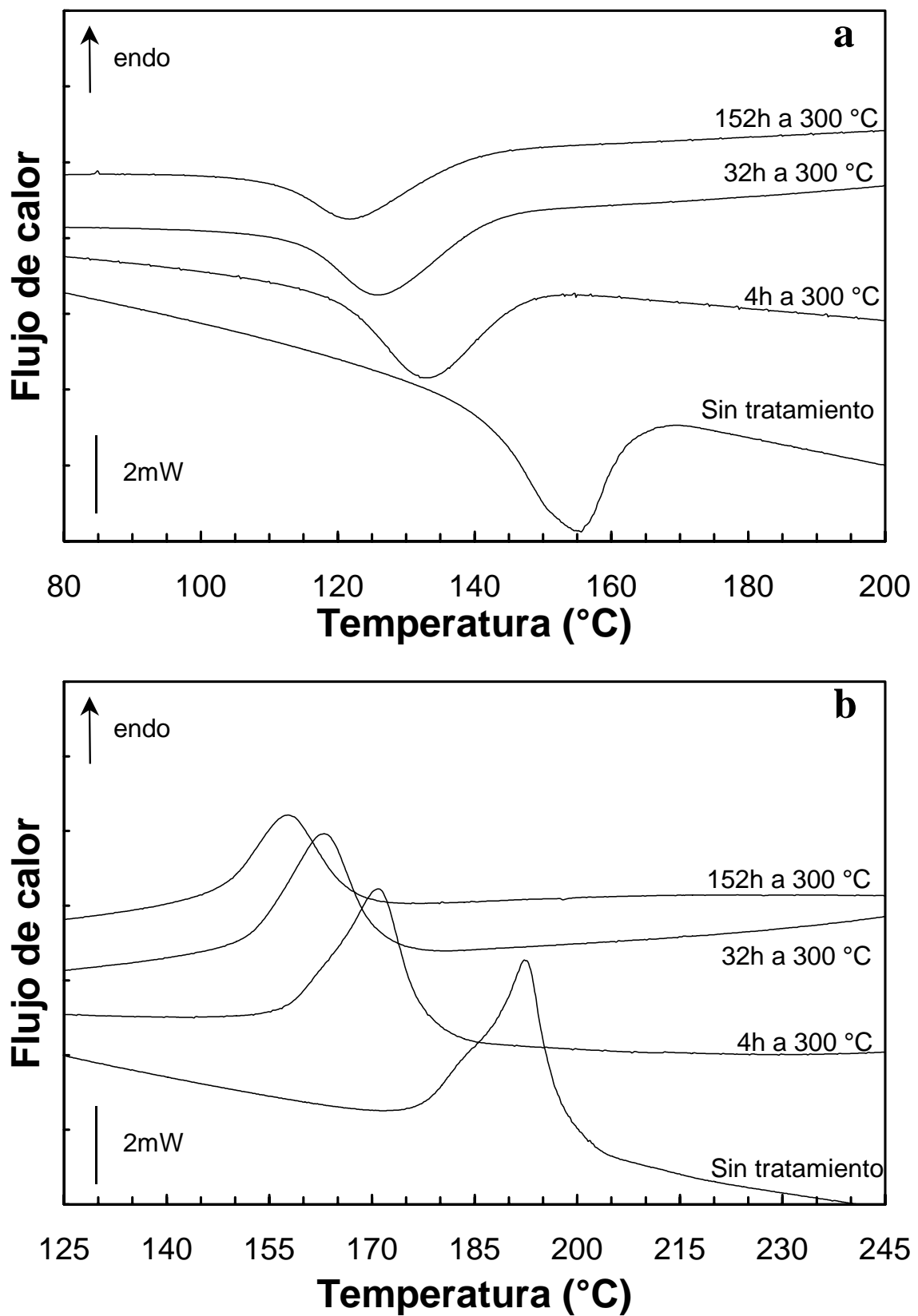
### 3.4.5 Evolución calorimétrica en función del tiempo de envejecimiento a 300 °C.

Debido al hecho de que la duración de la transformación martensítica en esta aleación ante el envejecimiento a 500 °C sea tan corta, así como que es una aleación importante en otros capítulos, se ha realizado una serie adicional de envejecimientos a 300 °C. La primera finalidad es comprobar si a una temperatura más cercana a la que potencialmente podría ser utilizado el material, éste tendría un comportamiento más estable. En la tabla 6 podemos encontrar la temperatura de pico y el cambio de entalpía, que ha sido calculada de manera similar a los casos anteriores, tanto para las transformaciones registradas como para las respectivas retransformaciones de cada etapa temporal de envejecimiento realizado.

**Tabla 6.-** Temperaturas del pico de la curva calorimétrica y cambios de entalpía de la transformación para cada valor del tiempo de envejecimiento a 300 °C de la muestra de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ .

$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$				
Tiempo envejec. (horas)	Transformación directa		Transformación inversa	
	Pico (°C)	$ \Delta H $ (J/g)	Pico (°C)	$ \Delta H $ (J/g)
0	198	23	162	19
0.1	192	21	155	18
0.5	181	21	142	18
1	176	20	137	17
2	173	19	136	17
4	171	18	132	16
8	168	17	131	15
16	166	17	129	14
32	163	16	126	14
64	160	14	124	13
152	158	13	122	11
263	155	12	119	8

Asimismo, en la figura 36 se han escogido algunos de los ciclos registrados mediante técnicas calorimétricas, que nos ayudará a tener una constancia rápida de los efectos térmicos que tienen lugar en la transformación al tratar térmicamente el material



**Figura 36.** Conjunto de registros tomados con el DSC durante la transformación directa (a) e inversa (b) tras diversos tiempos de envejecimiento del  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  a 300 °C.

a 300 °C. También nos servirán de apoyo las figuras 7 y 8, en las que se muestra la evolución de los picos de transformación y las variaciones de energía de la misma en función del tratamiento térmico. Lo primero que cabe resaltar, tras una rápida consulta a la tabla y/o a las gráficas correspondientes a esta serie, es que la degradación de la muestra es considerable, incluso a estas temperaturas, si bien es significativamente menor que en el caso en el que el envejecimiento se realizó a 500 °C. Además, un aspecto claramente diferenciador respecto la serie anterior, es que las temperaturas de transformación muestran una tendencia clara a desplazarse hacia valores menores a medida que aumentamos el tratamiento térmico. Esta variación de la temperatura parece seguir una progresión exponencial con el tiempo (en las gráficas logarítmicas se ajusta aproximadamente a una recta). También la entalpía parece decrecer con el tiempo siguiendo una evolución marcada por una recta en escala logarítmica. Se puede apreciar un cambio de forma en el pico a medida que aumentamos el tiempo en el tratamiento térmico. Los cambios microestructurales asociados se han analizado con más detalle en la serie de envejecimientos realizada a 260 °C en el capítulo 4.

Tanto las evoluciones en la transformación directa como en la inversa están regidos por comportamientos paralelos, con lo que no se considera necesario hacer énfasis especial en las gráficas y datos del calentamiento.

En el siguiente capítulo se estudia en mayor profundidad esta aleación bajo el tratamiento térmico a 260 °C (una temperatura muy similar a 300 °C) y el ciclado térmico en el calorímetro. Este estudio se realizó ante la necesidad de diferenciar un desplazamiento de las temperaturas de transformación a causa de los tratamientos térmicos producidos en martensita o en austenita y se ha considerado mucho más idóneo hablar de ello en el siguiente capítulo y no extenderse más al respecto en éste.

### **3.5 Aspectos generales**

Antes de acabar el capítulo debe mencionarse que durante el tratamiento térmico se observó que se producía una capa superficial de color vistoso en las aleaciones estudiadas. Esta capa de material degradado es habitual cuando se envejecen aleaciones

a temperaturas altas, y su importancia depende de muchos factores, como la temperatura a la que se hace el tratamiento térmico y el tiempo que dura éste, los componentes que envuelven el material cuando está a esas temperaturas, si existen recubrimientos resistentes o no... Sin embargo en las cintas, al contrario que en el material masivo, no puede eliminarse de manera fácil sin dañar el material en sí. Además, dado su fino espesor, la capa superficial en las cintas supone una fracción de material mucho más relevante que en el material masivo (*bulk*).

Aunque no se dispone de herramientas suficientes para determinar la composición exacta de este estrato, queda bastante claro que es una capa de óxido. Hay algunas razones que nos han conducido a esta conclusión. Para empezar, los microanálisis EDS en el microscopio electrónico de barrido muestran picos considerables de oxígeno, inexistente en la aleación sin tratamiento térmico. Sin embargo el microanálisis no es eficaz para detectar elementos de número atómico bajo, en particular no puede determinar la presencia de nitrógeno, y dado que el envejecimiento se realiza en este ambiente podríamos llegar a tener algún compuesto con este elemento. No obstante, se han realizado pruebas envejeciendo en nitrógeno, argón y en vacío mecánico, obteniendo resultados similares. Esto nos lleva a pensar que la capa de degradación está compuesta básicamente por oxígeno y los elementos que componen la aleación.

También es necesario comentar que esta capa y reactividad con el oxígeno no se presenta por igual en las tres aleaciones comentadas. Podríamos establecer un orden de importancia creciente de la misma diciendo que afecta a la aleación binaria, a la que contiene cobre y, finalmente, a la que tiene hafnio. En el NiTi, incluso después de largos tiempos de tratamiento térmico, estos efectos son muy pequeños y la capa degradada es únicamente superficial. Para el Ni-Ti-Cu, la oxidación es más rápida y a tiempos excesivamente largos las muestras salen muy degradadas. También hemos de recordar que en esta cinta, los efectos de los precipitados eran mucho más marcados que en la anterior. Estos efectos se ven multiplicados en la cinta con contenido de hafnio, en la que dos días de tratamiento térmico a 500 °C conllevan a que la muestra esté casi totalmente degradada, aunque también es cierto que el fenómeno de precipitación se desarrollaba de manera muy rápida en la aleación. A pesar de que esta capa no parezca

marcar la tendencia principal en los efectos macroscópicos observados, sí que nos impide separar de manera precisa en qué cantidad los precipitados y el óxido afectan a estos fenómenos.

Se ha observado un aumento notable de la fragilidad de las muestras cuando se someten a tratamientos térmicos y, de manera similar a lo expuesto anteriormente, resulta difícil señalar en qué medida intervienen los precipitados y la degradación de las muestras a este efecto.

## 4 Conclusiones

La evolución de las aleaciones que se han sometido a envejecimientos a 500 °C no presentan comportamientos semejantes en todos los casos. Así, desde el punto de vista práctico, la aleación que menos cambios macroscópicos presenta es la equiatómica, cuyas temperaturas de transformación y cambio de entalpía no sufren cambios realmente importantes, incluso tras largos tiempos de envejecimiento (17 días). La parte de la transformación  $B2 \rightarrow R$  es incluso más estable al tratamiento térmico que la parte final de la secuencia:  $R \rightarrow B19'$ , cosa que ya se había comprobado en varias ocasiones en las aleaciones fabricadas convencionalmente. El resto de aleaciones se muestran más inestables, incluso con tiempos de envejecimiento inferiores a los del NiTi, en el sentido que existe una pérdida considerable de la energía asociada a la transformación y/o las temperaturas del pico calorimétrico evolucionan de manera considerable.

Mención aparte en este sentido merece el caso de la aleación con hafnio. Teniendo en cuenta que del conjunto de cintas estudiado es la única que tiene temperaturas de transformación altas, *a priori* sería deseable que presentara una estabilidad razonable con el envejecimiento. Sin embargo, la transformación deja de ser detectable en el calorímetro tras un tiempo del orden de decenas de horas a 500 °C, mientras que cortos envejecimientos a 300 °C muestran un importante cambio en las temperaturas de transformación, así como un progresivo descenso del cambio de entalpía asociado a la transformación. Esta falta de estabilidad hace menguar considerablemente su potencial



utilización en aplicaciones, lo que hace necesario un estudio más profundo para mejorar esta faceta.

Las cintas con contenido cúprico presentan una evolución intermedia, siendo algo más estable, después de largos períodos de tiempo a 500 °C, la de mayor fracción de cobre, siendo también la que muestra un cambio de forma de los registros calorimétricos menos pronunciado.

Desde el punto de vista microestructural, cabe destacar la gran cantidad de defectos que presentan las cintas en el estado inicial, tanto dislocaciones como precipitados. El posterior envejecimiento a 500 °C provoca la desaparición primeramente de gran parte de las dislocaciones, especialmente de las grandes redes presentes en la cinta equiatómica. Precisamente la aniquilación mayoritaria de las dislocaciones en esta cinta se ha asociado a la evolución del doble pico en la transformación  $R \rightarrow B19'$  durante las primeras etapas del envejecimiento.

Tras períodos más largos a 500 °C la aparición y crecimiento de precipitados es el comportamiento general de todas las aleaciones, aunque el grado en que lo hacen es distinto entre ellas. La intensidad con la que sufren este proceso es inversamente proporcional a la estabilidad de la transformación con el tiempo de envejecimiento. Así, la cinta de NiTi muestra un proceso de precipitación mucho menos severo que el resto de las cintas. El caso particular de la poca estabilidad térmica del Ni-Ti-Hf tiene su explicación en los fenómenos de precipitación tan abruptos que tienen lugar después de pocas horas a 500 °C.

Cuando el proceso de precipitación sucede de manera no tan abrupta (casos de las cintas equiatómica y con contenido cúprico), es posible observar una tendencia general a la acumulación de los precipitados en torno a los bordes de grano, haciendo que el tamaño de éstos en los límites de los granos sea notablemente superior a los existentes en el seno de los mismos.

Los precipitados que aparecen mayoritariamente en la cinta equiatómica son muy probablemente del tipo  $Ti_2Ni$ , como se deduce de la forma que presentan en las

imágenes de microscopía electrónica de transmisión. Esto estaría de acuerdo con el hecho que la aleación binaria sea ligeramente más rica en Ti, como muestra el análisis de su composición química. Por otra parte, los precipitados alargados orientados en las direcciones  $\{001\}_{B2}$ , que han sido observados en la cinta de  $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$ , se han identificado como del tipo TiCu.

Para finalizar, es necesario hacer mención que, aunque inicialmente la transformación en las cintas fabricadas mediante la técnica de *melt-spinning* resulta similar a sus homónimos fabricados convencionalmente, su microestructura no sólo está salpicada de defectos, sino que presenta notables inhomogeneidades en el sentido que zonas adyacentes (incluso granos contiguos) pueden mostrar diferencias en cuanto densidad y tamaño de precipitados/dislocaciones. Asimismo, los primeros indicios parecen mostrar que las cintas son más inestables al tratamiento térmico que el material *bulk*. Posiblemente la gran cantidad de precipitados presente en el estado *as received*, aunque sean de tamaño pequeño, favorece el crecimiento de éstos en tratamientos térmicos posteriores, necesitando únicamente una energía extra para crecer ya que han sido nucleados en el proceso de solidificación de la cinta. Además, la degradación superficial habitual en los tratamientos térmicos, realizados en un vacío de no muy alta calidad, representa una fracción muy importante de material en las cintas, cuyo grosor es considerablemente menor que en las aleaciones fabricadas convencionalmente. Este hecho es, indiscutiblemente, un factor determinante en la estabilidad de las cintas ante el tratamiento térmico.

## Referencias

- [Bat94] Bataillard L. and Gotthardt R. *Multiple-phase transformations during martensitic transformation in a nickel-titanium alloy*. Proceedings of Solid-Solid Transformations, The Minerals, Metals & Materials Society, 1994
- [Bat95] Bataillard L. and Gotthardt R. *Influence of thermal treatment on the appearance of a three step martensitic transformation in NiTi*. Journal de Physique **IV-C8**, 647-652 (1995)

- [Dal01] Dalle F., *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6 (2001)
- [Fav93] Favier D., Liu Y. and McCormick P. G. *Three stage transformation behaviour in aged NiTi*. Scripta Metallurgica et Materialia **28**, 669-672 (1993)
- [Fuk92] Fukuda T., Saburi T., Doi K. and Nenno S. *Nucleation and self-accommodation of the R-phase in Ti-Ni alloys*. Materials Transactions JIM **33**, 271-277 (1992)
- [Har95] Hara T., Ohba T. and Otsuka K. *Structural study of the R-phase in Ti-Ni alloy by the Rietveld Method*. Journal of Physique **IV-C8**, 641-645 (1995)
- [Ilc96] Ilczuk J. and Morawiec H. *Internal friction in two-stage martensitic transformation of Ni-Ti alloy*. Journal de Physique **IV-C8**, 417-520 (1996)
- [Kwa87] Kwarciak J., Lekston Z., Morawiec H. *Effect of thermal cycling and Ti<sub>2</sub>Ni precipitation on the stability of the Ni-Ti alloys*. Journal of Materials Science **22**, 2341-2345 (1987)
- [Lar98] Larnicol M., *Thèse de Doctorat*, Université Paris XI Orsay (1998)
- [Liu97] Liu Y., Chen X. and McCormick P. G. *Effect of low temperature ageing on the transformation behaviour of near-equiatomic NiTi*. Journal of Materials Science **32**, 5979-5984 (1997)
- [Liu98] Liu Y. and Xiang H. *Apparent modulus of elasticity of near-equiatomic NiTi*. Journal of Alloys and Compounds **270**, 154-159 (1998)
- [Liu99] Liu Y. and Yang H. *The concern of elasticity in stress-induced martensitic transformation in NiTi*. Materials Science and Engineering **A260**, 240-245 (1999)

- [Lov90] Lovey F.C., Cesari E., Auguet C., Mañosa Ll. and Rapacioli R. *The influence of  $\gamma$  phase precipitates on the martensitic transformations in Cu-Zn-Al alloys*. Materials Science Forum **56-58**, 493-498 (1990)
- [Mat01] Matsunaga T., Kajiwarra S., Ogawa K., Kikuchi T. and Miyazaki S. *Internal structures and shape memory properties of sputter-deposited thin films of a Ti-Ni-Cu alloy*. Acta materialia **49**, 1921-1928 (2001)
- [McC941] McCormick P.G. and Liu Y. *Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi. -II. Effect of transformation cycling*. Acta Metallurgica et Materialia **42**, 2407-2413 (1994)
- [McC942] McCormick P. G., Liu Y., Chen X. and Favier D. *Multistage transformation behaviour in NiTi*. Advanced Materials '93 V /B: Shape Memory Materials and Hydrides, 1105-1108 Transactions of the Materials Research Society of Japan (**18B**) (1994)
- [Miy86] Miyazaki S., Igo Y. and Otsuka K. *Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni alloys*. Acta Metallurgica **34**, 2045-2051 (1986)
- [Mor95] Morawiec H., Stróz D. and Chrobak D. *Effect of deformation and thermal treatment of NiTi alloy on transition sequence*. Journal de Physique **IV-C2**, 205-210 (1995)
- [Mor96] Morawiec H., Stróz D., Goryczka T. and Chrobak D. *Two-stage martensitic transformation in a deformed and annealed NiTi alloy*. Scripta Materialia **35**, 485-490 (1996)
- [Nam90] Nam T.H., Saburi T., Nakata Y. and Shimizu K., *Shape memory characteristics and lattice deformation in Ni-Ti-Cu alloys*. Materials Transactions JIM **31**, 1050-1056 (1990)

- [Nis86] Nishida M., Wayman C.M. and Honma T. *Precipitation processes in near equiatomic TiNi shape memory alloys*. Metallurgical Transactions **A17**, 1505-1515 (1986)
- [Oli95] Olier P., Brachet J. C., Bechade J. L., Foucher C. and Guénin G. *Investigation of transformation temperatures, microstructure and shape memory properties of NiTi, NiTiZr and NiTiHf alloys*. Journal de Physique **IV-C8**, 741-746 (1995)
- [Pon93] Pons J. and Cesari E. *Martensitic transformation cycling in a  $\beta$  Cu-Zn-Al alloy containing  $\gamma$  precipitates*. Acta Metallurgica et Materialia **41**, 2547-2555 (1993)
- [Pot98] Potapov P.L., Shelyakov A.V., Gulyaev A.A., Svistunova E.L., Matveeva N.M. and Hodgson D. *Effect of Hf on the structure of Ni-Ti martensitic alloys*. Materials Letters **32**, 247-250 (1998)
- [Rös00] Rösner H., Schloßmacher P., Shelyakov A.V. and Glezer A.M. *Formation of TiCu plate-like precipitates in Ti50Ni25Cu25 shape memory alloys*. Scripta Materialia **43**, 871-876 (2000)
- [Sab98] Saburi T. *Ti-Ni shape memory alloys*, en Shape Memory Materials – Capítulo 3 -, Ed. K. Otsuka. y C.M. Wayman, Cambridge University Press, 49-96 (1998)
- [Sat01] Satto C., Ledda A., Potapov P., Janssens J.F. and Schryvers D. *Phase transformations and precipitation in amorphous Ti50Ni25Cu25 ribbons*. Intermetallics **9**, 395-401 (2001)
- [Str91] Stróz D., Bojarski Z., Ilczuk J., Lekston Z. and Morawiec H., *Effect of thermal cycling on as-quenched and aged nickel-rich Ni-Ti alloy*. Journal of Materials Science **26**, 1741-1748 (1991)

- [Tan98] Tan S.M., No V.H. and Miyazaki S. *Ti-content and annealing temperature dependence of deformation characteristics of  $Ti_xNi_{(92-x)}Cu_8$  shape memory alloys*. Acta Materialia **46**, 2729-2740 (1998)
- [Zhu88] Zhu J. S. and Gotthardt R. *New phase transition peak in NiTi alloy*. Physics Letters A **132**, 279-282 (1988)

# 4.- ESTABILIZACIÓN TÉRMICA DE LA MARTENSITA EN NI-TI-HF Y NI-TI-ZR

## 1 Introducción

La estabilización de martensita, ya sea producida por el templado directo a esta fase desde austenita o por el envejecimiento en martensita, se ha estudiado extensamente durante muchos años, especialmente en aleaciones en base cobre [Van84, Abu88, Dua89, Lee90, Seg95, Cha95, Gar97]. Asimismo se han explicado mecanismos para entender este fenómeno y desarrollado métodos para poder controlarlo [Dua89, Cha95, Sau95, Gar97, Mar95, Ren97]. Profundizar en el conocimiento de la estabilización se hace importante debido a la necesidad de conseguir una reproducibilidad en las temperaturas de transformación que requieren muchas de las aplicaciones de aleaciones con memoria de forma.

Hasta hace poco no se habían publicado trabajos referentes a la estabilización de la martensita en el sistema binario Ni-Ti o en aleaciones derivadas de este sistema. Recientemente han aparecido estudios relacionados con la estabilización producida por deformación de martensita (es decir, inducida mecánicamente) en aleaciones cercanas a la equiatómica NiTi [Pia93, Liu99]. Sin embargo el mecanismo que rige este fenómeno no es de carácter difusivo. De hecho, no se tiene conocimiento de otros resultados referentes a la estabilización térmica de las aleaciones en base Ni-Ti a excepción de los encontrados en [Hsi98] y de los que se presentarán en este capítulo. Una de las principales razones de esta carencia de resultados es que la fase martensítica en estas aleaciones es estable a temperaturas en torno a la temperatura ambiente, donde los fenómenos difusivos no son destacables. Esto no pasa en todas las aleaciones en base cobre, en las que el tratamiento a temperatura ambiente puede llegar a producir la estabilización de la martensita.

El interés que se ha despertado por conseguir aleaciones con memoria de forma con temperaturas de transformación altas ha impulsado el reciente desarrollo de aleaciones en base Ni-Ti con adiciones de terceros elementos más económicos que los metales nobles, como Hf y Zr [Mul93, Ang95, Hsi98, Pot98]. En ellas la transformación tiene lugar a temperaturas notablemente superiores que la temperatura ambiente y los efectos difusivos, más importantes ahora, pueden provocar la estabilización. Sin embargo ésta es una posibilidad a la que no se le ha prestado mucha atención hasta la fecha. En este capítulo se demostrará la existencia de este fenómeno mediante varios ejemplos de estabilización térmica de la martensita, tras envejecimiento en esta fase, en aleaciones ternarias de Ni-Ti-Hf y Ni-Ti-Zr.

## 2 Procedimiento experimental

Aleaciones de composición nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  ( $\text{Ni}_{51.8}\text{Ti}_{30.1}\text{Hf}_{18.1}$  determinada mediante IC plasma) y  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Zr}_{18}$  ( $\text{Ni}_{51.6}\text{Ti}_{32.8}\text{Zr}_{15.6}$  mediante IC plasma), se fabricaron convencionalmente mediante fusión al arco en atmósfera inerte de argón. Posteriormente, y debido a problemas de reproducibilidad en las temperaturas de transformación así como en la forma del pico calorimétrico, ambas fueron refundidas varias veces mediante un horno de inducción. A partir de fragmentos de otra aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  ( $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32.6}\text{Hf}_{17.4}$  mediante IC plasma) elaborada del mismo modo que las anteriores, se obtuvieron cintas por solidificación rápida utilizando la técnica de *melt-spinning*, realizada con un flujo plano del material fundido a 1360 °C en atmósfera de helio y con una presión de eyección de 200 hPa sobre una rueda de acero de 20 cm de diámetro girando a 19 m/s. La calidad macroscópica del producto final es buena, aunque las superficies de la cinta tienen una rugosidad notable. Las medidas aproximadas de la misma son 35  $\mu\text{m}$  de espesor máximo y 9 mm de ancho.

Con la finalidad de realizar las medidas necesarias en el calorímetro se cortaron varios trozos de la aleación fabricada mediante solidificación rápida, obteniendo masas totales de material en torno a los 16 mg. Los pedazos cortados se encapsularon en aluminio para conseguir un contacto físico aceptable entre los diferentes fragmentos de



material y minimizar los efectos de una mala conducción térmica entre las superficies de los mismos. Todos los ciclos realizados en el DSC, tanto calentamientos como enfriamientos, se han llevado a cabo a un ritmo de variación de la temperatura de 10 °C/min. Las muestras masivas de las aleaciones  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  y  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Zr}_{18}$ , fabricadas convencionalmente, fueron cortadas mediante una sierra de baja velocidad en pedazos de masa del orden de varias decenas de miligramos y medidas directamente en el DSC con rampas a 10 °C/min.

En el caso de las cintas, previamente a los tratamientos térmicos en martensita se han envejecido las muestras durante 28 horas a 260 °C, para evitar efectos importantes del envejecimiento en fase matriz al realizar los ciclos de retransformación tras el envejecimiento en martensita, como se explicará con detalle en la sección de resultados. Seguidamente las muestras se envejecieron en martensita en un baño de aceite de silicona a diversas temperaturas (120 °C, 140 °C y 160 °C) durante diferentes períodos de tiempo. Para evitar posibles problemas por la inhomogeneidad de las cintas, se ha usado la misma muestra para cada temperatura durante todo el proceso de envejecimiento, de manera que los ciclos a lo largo de la historia de la muestra se han ido acumulando. Para cada temperatura y tiempo se registraron dos ciclos completos en el calorímetro con la finalidad de poder estudiar el fenómeno de la estabilización de martensita. Los ciclos realizados iban de 110 °C a 230 °C en los calentamientos y de 190 °C a 70 °C durante los enfriamientos. Asimismo se determinaron las temperaturas correspondientes al 10 %, 50 % y 90 % del calor de transformación medido durante los calentamientos en el DSC a fin de compararlos en los dos primeros ciclos consecutivos después del tratamiento térmico en martensita, y obtener el grado de estabilización correspondiente. También se han llevado a cabo experimentos de templado desde la fase matriz a martensita para estudiar la posible estabilización inducida por este método.

Para las medidas calorimétricas de las aleaciones de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  y  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Zr}_{18}$  fabricadas convencionalmente se han cortado varios trozos de material mediante una sierra de baja velocidad, cuyas masas oscilan entre los 60 y 130 mg. Los registros en el calorímetro se han realizado a 10 °C/min. En el caso del Ni-Ti-Hf los ciclos térmicos tras el envejecimiento se han llevado a cabo para todos los pedazos entre 25 y 215 °C a 10 °C/min, mientras que los enfriamientos desde 215 °C hasta 25 °C se han realizado a

unos 200 °C/min sin registrarse la señal. Los tratamientos térmicos en martensita se han llevado a cabo en un baño térmico con aceite de silicona a las temperaturas de 120, 130 y 140 °C durante espacios de tiempo determinados. Para el caso del Ni-Ti-Zr los ciclos en el calorímetro se han llevado a cabo entre 25 y 222 °C para los calentamientos, mientras que los enfriamientos se realizaron a un ritmo de unos 200 °C/min entre dichas temperaturas. Los envejecimientos en martensita se llevaron a cabo en el baño con aceite de silicona a una temperatura de 90 ó 100 °C.

Varias tiras de la cinta fueron cortadas y sometidas a tratamientos térmicos diversos para cortar de ellas discos de 3 mm de diámetro. Éstos se pulieron electrolíticamente con ayuda de una mezcla compuesta por un 30 % de ácido nítrico y un 70 % de metanol. Las condiciones de trabajo utilizadas fueron unos 15 V de tensión entre los electrodos y una temperatura del electrolito entre -30 y -40 °C. Los discos ya pulidos se sometieron a observaciones en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) Hitachi-H600 operando a 100kV para observar posibles cambios microestructurales entre las muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

### 3 Resultados y discussion

#### 3.1 *Ni<sub>50</sub>Ti<sub>32</sub>Hf<sub>18</sub> fabricada mediante melt-spinning*

##### 3.1.1 Estudio preliminar. Obtención de temperaturas estables al ciclado

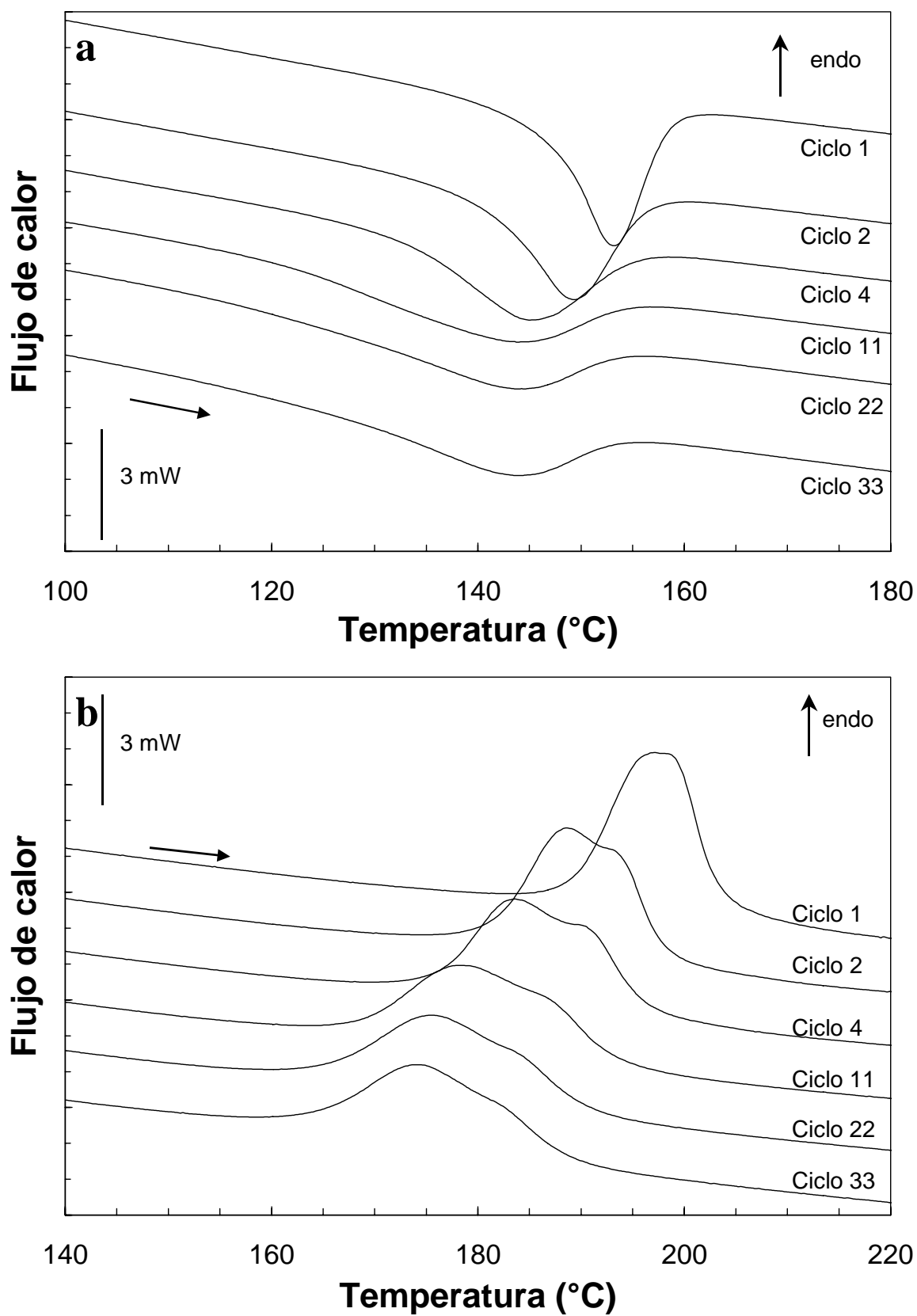
En un proceso de caracterización inicial de las muestras sin ningún tratamiento mecánico o térmico previo se realizaron dos ciclos completos en el calorímetro hasta 260 °C. Si bien la forma de los dos picos registrados es similar, existe una diferencia importante entre las temperaturas de las dos primeras retransformaciones (alrededor de 10 °C mayor para el primero de los ciclos), mientras que las diferencias para las dos primeras transformaciones directas se sitúan alrededor de 5 °C (también con temperaturas mayores para el primero de los enfriamientos). Esta diferencia existente entre las transformaciones directa e inversa, por lo que respecta al desplazamiento de las temperaturas, no es el comportamiento típico que muestran los materiales con

martensita estabilizada, ya que en este supuesto deberían observarse iguales temperaturas de transformación en los dos enfriamientos consecutivos. Por otra parte, si las diferencias en temperatura se debieran exclusivamente al proceso del ciclado, sería más común obtener valores del desplazamiento de temperaturas similares para las transformaciones directa e inversa. Los resultados de estos primeros ciclos parecen mostrar la posible existencia del fenómeno conocido como estabilización de la martensita, aunque presumiblemente enmascarado por efectos adicionales. Con la finalidad de clarificar el origen de estas diferencias en las temperaturas de transformación medidas, y comprobar si en realidad está provocada por otras causas como el ciclado o el envejecimiento en austenita, se han llevado a cabo experimentos adicionales de ciclado y envejecimiento en austenita.

El primero de éstos ha sido llevar a cabo un estudio de la evolución de las temperaturas de transformación en un proceso de ciclado más exhaustivo. En la figura 1 se puede observar una selección de registros correspondientes a los primeros ciclos obtenidos en el DSC, tanto durante los procesos de la transformación directa como inversa (figuras 1.a y 1.b respectivamente). Estos ciclos se han hecho mediante calentamientos y enfriamientos sucesivos entre 70 °C y 260 °C.

El seguimiento de las temperaturas de transformación en función del número de ciclos acumulados deja clara la existencia de una tendencia a la disminución de las mismas en las primeras etapas de ciclado (hasta los 10 primeros ciclos aproximadamente), para llegar a un régimen prácticamente estacionario en las últimas (a partir de 20), donde dos ciclos consecutivos resultan esencialmente idénticos. Tampoco el cambio de forma del termograma resulta muy significativo a partir de los 10 ciclos.

El hecho de que ciclos posteriores al segundo sigan produciendo un descenso de las temperaturas de transformación descarta la posibilidad de atribuir la diferencia en los dos primeros ciclos a la estabilización de martensita, al menos como causa única de esta reducción en las temperaturas de transformación. Asimismo, si bien es cierto que el ciclado térmico tiene su influencia en la transformación, resulta inusual la variación tan considerable sufrida en las temperaturas con la realización de un número relativamente pequeño de ciclos térmicos hasta temperaturas moderadas [McC94]. Sin embargo, en la



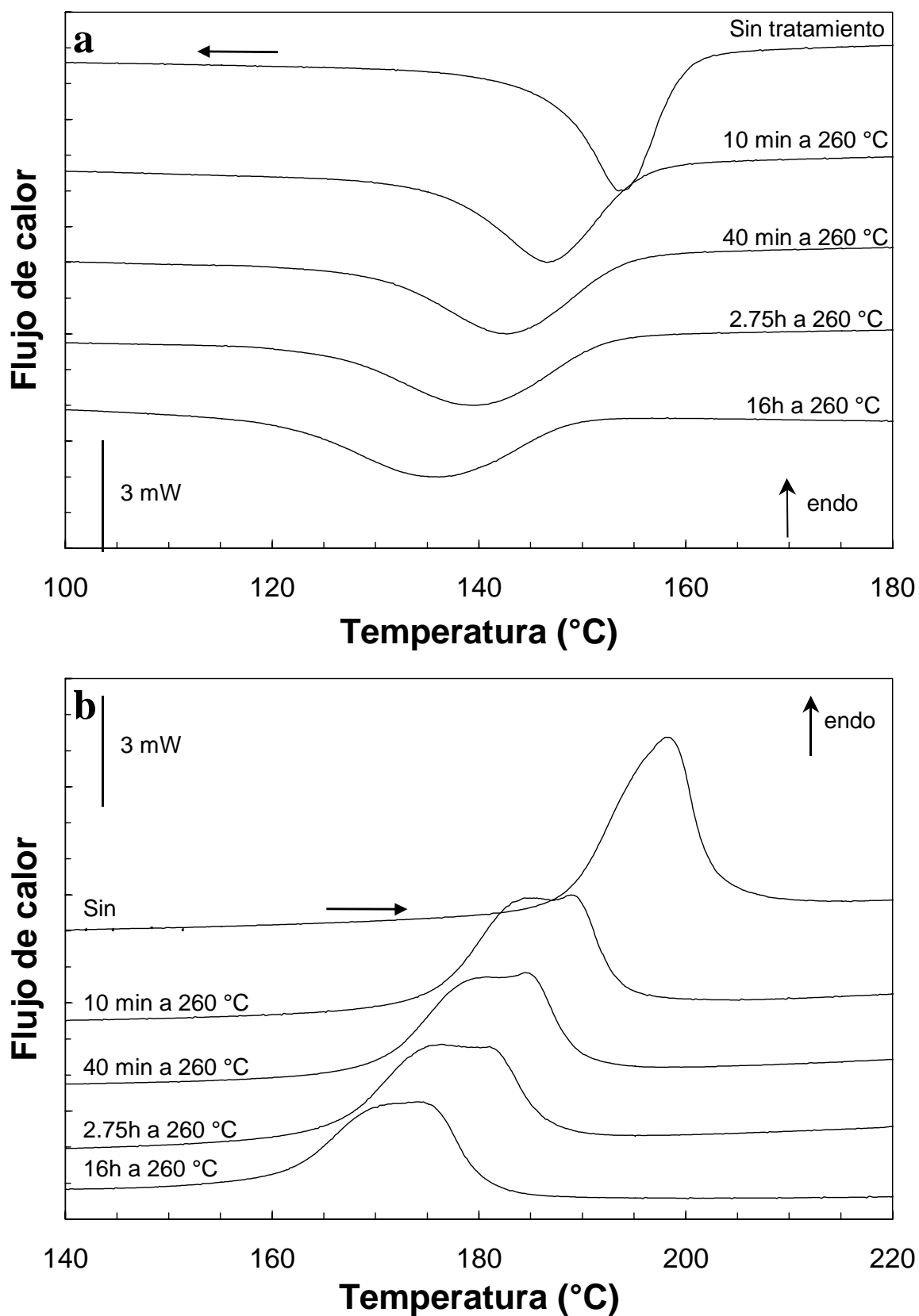
**Figura 1.** Selección de registros obtenidos con el calorímetro en la transformación (a) y la retransformación (b) tras diversos ciclos térmicos, también realizados en el DSC, en una muestra de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  sin tratamiento térmico inicial.

literatura que hace referencia a las aleaciones de base Ni-Ti pueden encontrarse algunos trabajos en los que un número pequeño de ciclos es capaz de provocar diferencias importantes en las temperaturas de transformación, generalmente en aleaciones muy limpias de defectos, en particular dislocaciones [Pon95]. También se ha observado que las aleaciones fabricadas mediante la adición de Hf y Zr con altas temperaturas de transformación, lo que significa elevadas cantidades de estos elementos, tienden a mostrar un descenso de las temperaturas de transformación ante el ciclado [Van99].

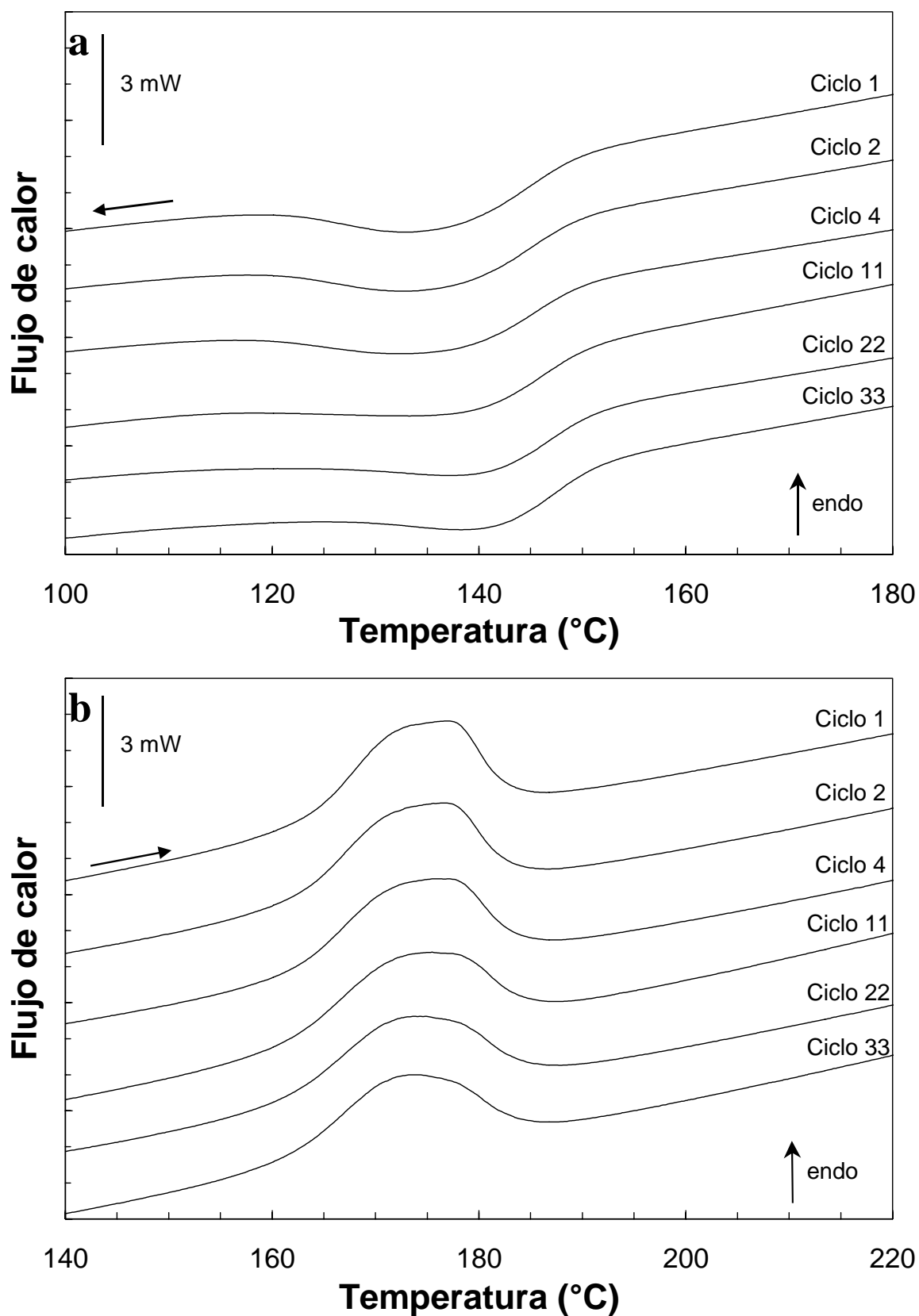
Sin embargo, otra de las posibilidades para explicar la disminución de las temperaturas de transformación es el envejecimiento en fase matriz que se produce en la realización de los ciclos, en lugar de atribuirlo al proceso de ciclado en sí mismo. Para observar el efecto de un envejecimiento en fase matriz a baja temperatura, se ha sometido una muestra a tratamientos térmicos a 260 °C (temperatura muy cercana a  $A_f$ ) durante diferentes tiempos, obteniendo unos registros como los de la figura 2. Los ciclos se han llevado a cabo desde 120 °C hasta 260 °C para los calentamientos y desde 210 °C hasta 70 °C en los enfriamientos.

La evolución de las temperaturas de transformación obtenidas en los registros calorimétricos (que se puede observar en la figura 2), resulta semejante al comportamiento observado tras el ciclado de una muestra similar, también en el DSC (figura 1). Es más, las diferencias en temperatura existentes son análogas en ambas series si comparamos registros a tiempos de envejecimiento que podamos estimar semejantes. En el caso de los experimentos de envejecimiento (figura 2), la disminución de las temperaturas de la transformación se produce de manera continuada a medida que aumentamos la duración del tratamiento térmico, aunque cada vez se necesita un tiempo más largo para obtener una variación de temperaturas similar.

En la figura 3 se muestra un ejemplo de ciclado realizado en otra muestra, envejecida previamente a 260 °C (en austenita) durante 16 horas. El tipo de ciclado es el mismo que el realizado en los registros de la figura 1, pero en la figura 3 éste ha sido realizado tras el tratamiento térmico. Como puede observarse de manera clara, este



**Figura 2.** Termogramas medidos con el DSC tras diversos tiempos de envejecimiento a 260 °C durante los procesos de la transformación directa (a) e inversa (b) en una muestra de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ .



**Figura 3.** Selección de registros obtenidos con el calorímetro en la transformación (a) y la retransformación (b) tras diversos ciclos térmicos, también realizados en el DSC, en una muestra de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  envejecida durante 16 horas a 260 °C .

proceso de ciclado resulta ser prácticamente inocuo para las temperaturas de transformación, las cuales se mantienen prácticamente constantes independientemente del número de ciclos obtenidos.

Tras estas tres series de experimentos en el DSC, parece obvio que la disminución inicial de las temperaturas de transformación, no está asociada de manera exclusiva al fenómeno de la estabilización de la martensita, sino que es una consecuencia derivada del envejecimiento durante el período de tiempo que el material pasa en fase matriz en el proceso de ciclado. Por otra parte, también parece obvia la confirmación de que no es el ciclado en sí mismo el responsable de esta disminución de las temperaturas de transformación, sino que es el propio envejecimiento en fase matriz que tiene lugar al hacer este ciclado. Este hecho es consistente con otros estudios realizados en aleaciones de base Ni-Ti, donde se muestra que es necesario un número elevado de ciclos para producir diferencias similares a las detectadas en el caso aquí estudiado. Tampoco es habitual observar que pequeños tiempos de envejecimiento, a temperaturas relativamente bajas, produzcan cambios tan importantes en la transformación en este tipo de aleaciones. Existen trabajos donde los tratamientos térmicos de aleaciones de la familia Ni-Ti, a temperaturas elevadas o durante tiempos prolongados en fase matriz, no provocan variaciones significativas en las temperaturas de las transformaciones directa e inversa [McC94]. Hay que matizar que algunas de las composiciones derivadas de la familia Ni-Ti son significativamente más propensas a la producción de precipitados que modifican dichas temperaturas (como se vio en el capítulo 3 de esta memoria) debido, fundamentalmente, a los cambios de composición que éstos producen en la matriz y, dependiendo del tamaño y distribución, a las dificultades de acomodación y de la movilidad de las interfases. Así, en [Mul93] observan unas diferencias de unos 10 °C tras 6 ciclos en una aleación de  $\text{Ni}_{38.5}\text{Ti}_{31.5}\text{Zr}_{20}$ . En este trabajo atribuyen estas diferencias a la precipitación de fases de Laves ya que la matriz está sobresaturada de Zr, que también explicarían las diferencias en el calor de transformación detectado.

El comportamiento de este material ante el envejecimiento a bajas temperaturas resulta interesante, pero desde el punto de vista práctico, es incluso más importante haber logrado una manera de evitar diferencias notables en las temperaturas de dos transformaciones sucesivas, ya que esto nos posibilita estudiar más a fondo las



influencias del envejecimiento en martensita de una manera más limpia, gracias a la mayor reproducibilidad de los termogramas con el ciclado.

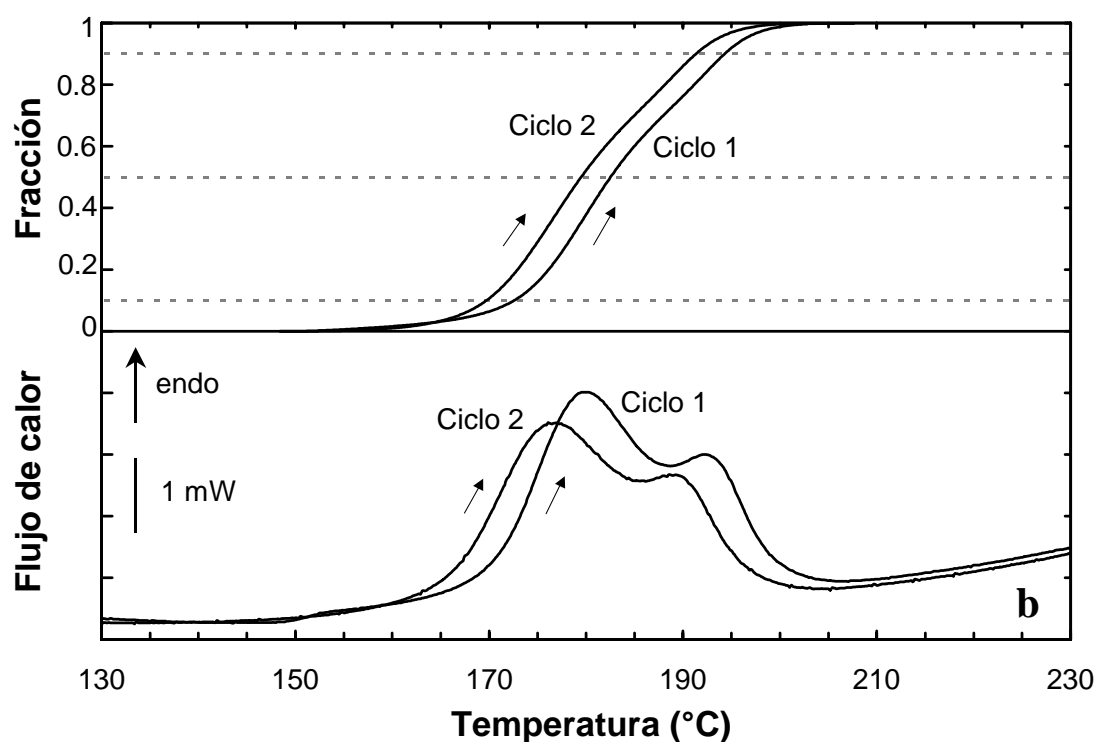
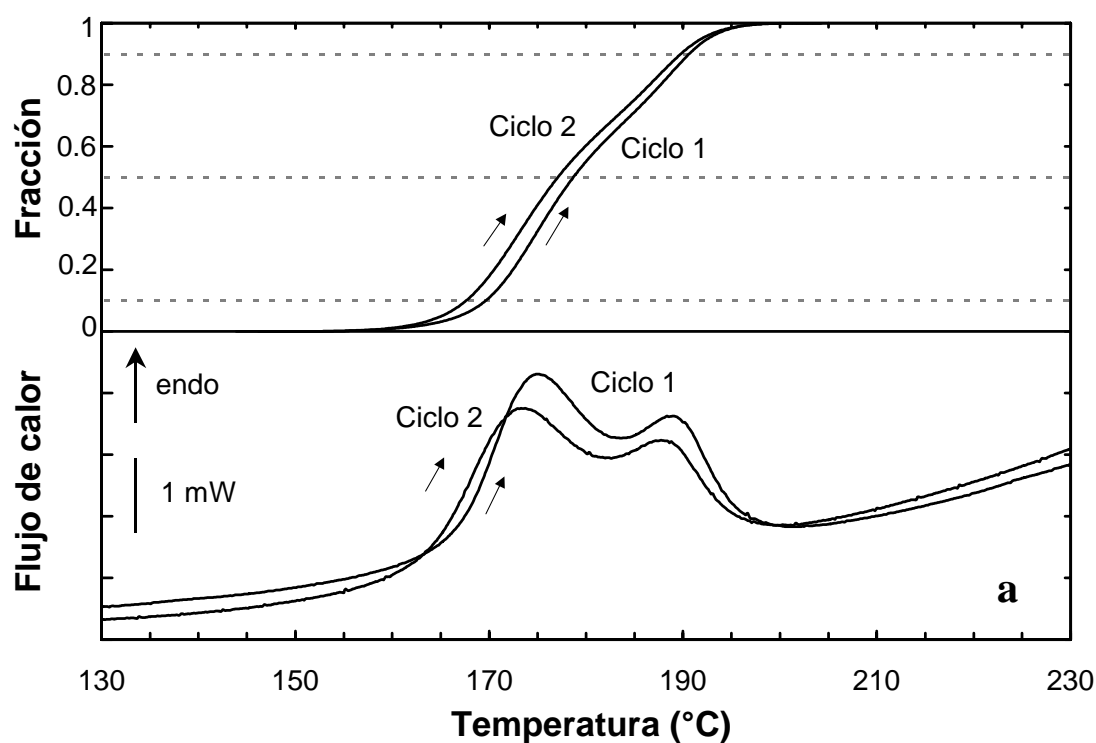
### 3.1.2 Estabilización de la martensita

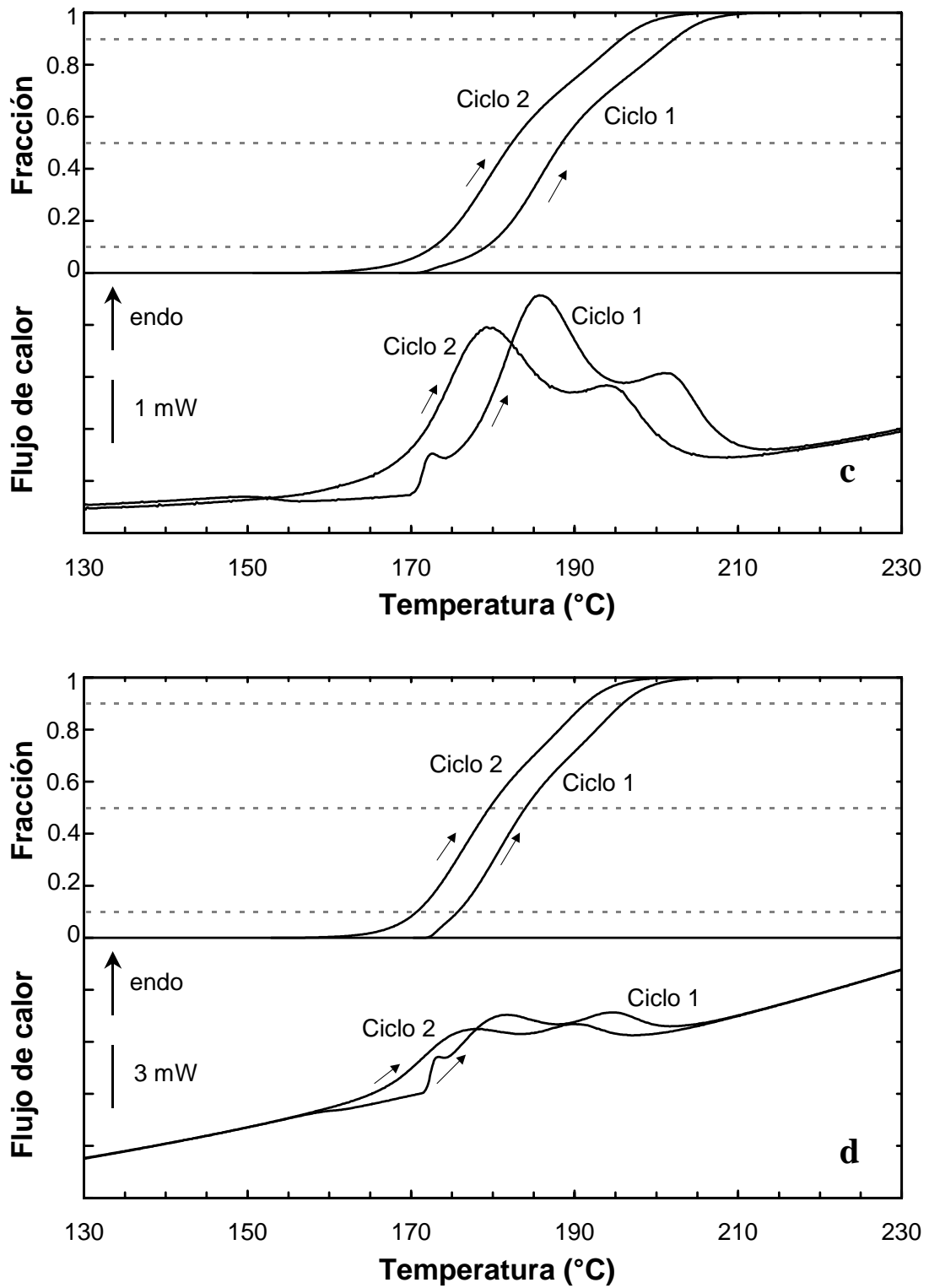
Una vez que ya hemos asegurado la estabilidad térmica de la transformación ante el ciclado, y más concretamente, ante cortos envejecimientos en austenita, es posible realizar los tratamientos térmicos en martensita. Con esta filosofía se ha realizado el envejecimiento a 260 °C en tres muestras distintas de este material. El tiempo escogido para el tratamiento térmico es de 28 horas, valor superior a las 16 horas que en la sección anterior se demostraron suficientes para evitar desplazamientos significativos en la transformación. Si bien es cierto que el estado inicial del material no corresponde exactamente con el obtenido después de este tratamiento térmico (esta disparidad entre los termogramas puede observarse en las figuras 3 y 4), también es necesario señalar que la motivación de este trabajo no es estudiar este cambio, sino examinar la posible existencia de estabilización de martensita inducida térmicamente en las aleaciones en base NiTi.

Después de este envejecimiento en fase matriz se han llevado a cabo envejecimientos en martensita. Cada una de las muestras ha sido tratada térmicamente a una única temperatura (120 °C, 140 °C ó 160 °C), aunque para cada una de ellas se han realizado series de envejecimientos durante períodos de tiempo determinados. Posteriormente se han realizado dos ciclos en el calorímetro para caracterizar la transformación.

Uno de los resultados obtenidos en estos experimentos es que los primeros calentamientos llevados a cabo después del tratamiento térmico en martensita muestran un registro a temperaturas más elevadas que el segundo calentamiento. En algunas pruebas preliminares, realizadas con especímenes tratados similarmente, se ha comprobado que el segundo ciclo no presenta diferencias con los sucesivos calentamientos, así como tampoco se han detectado variaciones apreciables en las temperaturas de transformación durante los enfriamientos primero y segundo. Por el

contrario, queda de manifiesto que la diferencia de temperaturas existente entre dos calentamientos consecutivos se incrementa cuanto mayores son el tiempo y/o la temperatura de envejecimiento en la fase martensítica. Los resultados de estos experimentos nos inducen a pensar, ahora sí, en la existencia del fenómeno de estabilización térmica de la martensita. Esto puede observarse en los resultados





**Figura 4.** Conjunto de termogramas de la transformación inversa (parte inferior de cada gráfica) y su respectiva integral que nos indica la cantidad de material transformado (parte superior). La selección corresponde a muestras de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  envejecidas 16 horas a 120 °C (a), 140 °C (b) y 160 °C (c) y 4 horas a 160 °C (d).

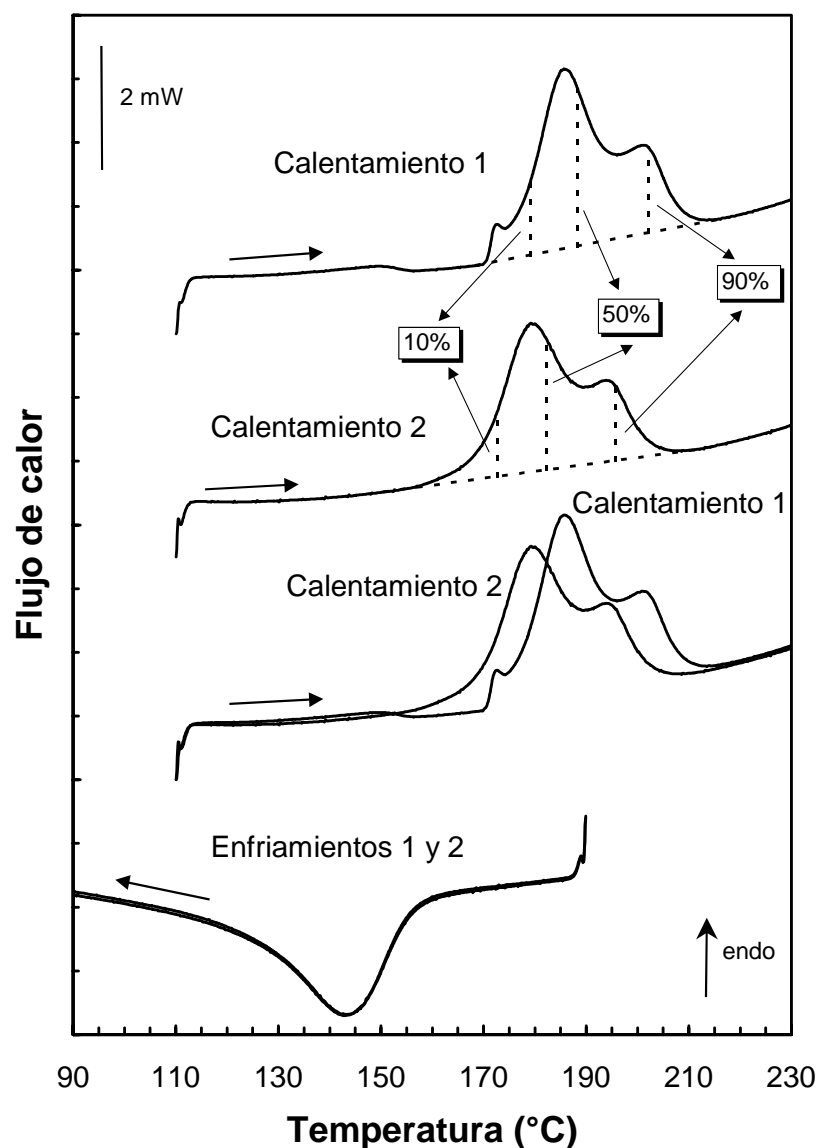
de la figura 4, donde están representados los termogramas obtenidos con el DSC para algunos tiempos y temperaturas concretos del envejecimiento a los que se han sometido las muestras estudiadas. En ellos podemos ver el efecto que ha sido explicado previamente sobre la diferencia en las temperaturas entre los picos correspondientes a los dos primeros ciclos de la retransformación y su dependencia con el tiempo y temperatura de envejecimiento en martensita.

De forma adicional puede observarse que la transformación inversa comienza abruptamente en la curva del primer calentamiento, cuando el tratamiento térmico en martensita se ha realizado a 160 °C (figuras 4.c y 4.d). Este fenómeno es detectable cuando el estado del material no es puramente martensítico (como se estudiará más en profundidad en una sección posterior de este capítulo), sino que existe una cierta cantidad de austenita mientras se realiza el envejecimiento a la temperatura de consigna. En estos momentos simplemente avanzaremos que se atribuye a un comienzo repentino de la transformación  $B19' \rightarrow B2$  después de superar una barrera energética inicial (*pinning*).

También se distingue que las curvas calorimétricas muestran una forma en la que aparecen dos picos que en el estado inicial no aparecían, como ya se comentó anteriormente. No parece probable que este doble pico sea debido a una transformación multifase, sino más bien a pequeñas diferencias en las características de la transformación en diferentes zonas de la muestra provocadas por el tratamiento térmico a 260 °C, y relacionadas con procesos de precipitación que se han observado y que se comentarán más adelante.

Las diferencias en las temperaturas de transformación entre el primero de los ciclos (estabilizado) y el segundo (no estabilizado), se han obtenido restando las temperaturas correspondientes al 10 %, 50 % y 90 % del total del calor de transformación medido del ciclo estabilizado respecto al no estabilizado. En la figura 5 se puede apreciar de una manera gráfica cuál ha sido el proceso seguido para determinar estos valores. Las temperaturas correspondientes al 10 % y al 90 % del total del calor de transformación medido con el DSC han sido seleccionadas como valores representativos de  $A_s$  y  $A_f$ , consiguiendo así una reducción de la incertidumbre

relacionada con la elección de la línea de base. También la utilización de la temperatura al 50 % del calor total parece una mejor opción que usar el pico de la curva calorimétrica.



**Figura 5.** Ejemplo del proceso de cálculo de las diferencias de temperatura en la transformación inversa. Los termogramas corresponden a una muestra de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  envejecida durante 16 horas a 160 °C.

En la tabla 1 están incluidos los cambios de las temperaturas de transformación en función del tiempo de tratamiento térmico en martensita, para las diferentes muestras y los distintos criterios en la elección de la cantidad de calor medido. No se han tenido en cuenta los tiempos más cortos para las temperaturas inferiores de envejecimiento, ya

que las diferencias en las temperaturas de transformación están por debajo de la resolución experimental del calorímetro. En la figura 6 están representados estos mismos datos en función del tiempo de tratamiento térmico en martensita, ofreciendo una visión más clara de la tendencia de cada una de las series.

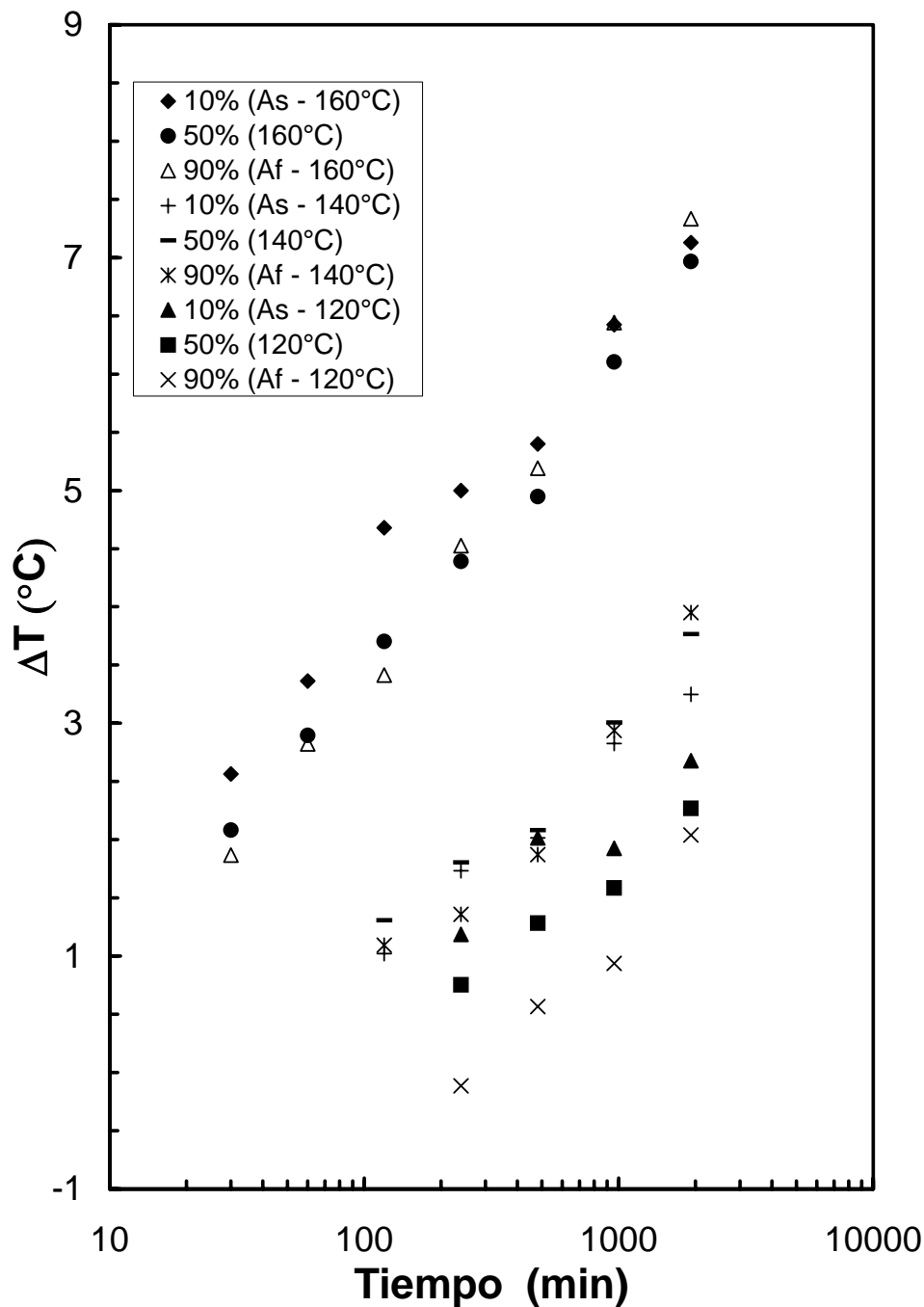
**Tabla 1.** Diferencias (en °C) entre los ciclos estabilizados y no estabilizados, en función del tiempo de envejecimiento en martensita a diferentes temperaturas.

Tiempo (horas)	160 °C			140 °C			120 °C		
	$\Delta T_{10\%}$	$\Delta T_{50\%}$	$\Delta T_{90\%}$	$\Delta T_{10\%}$	$\Delta T_{50\%}$	$\Delta T_{90\%}$	$\Delta T_{10\%}$	$\Delta T_{50\%}$	$\Delta T_{90\%}$
0.5	2.6	2.1	1.9	-	-	-	-	-	-
1	3.4	2.9	2.8	-	-	-	-	-	-
2	4.7	3.7	3.4	1.0	1.3	1.1	-	-	-
4	5.0	4.4	4.5	1.7	1.8	1.4	1.2	0.8	-0.1
8	5.4	4.9	5.2	2.0	2.1	1.9	2.0	1.3	0.6
16	6.4	6.1	6.4	2.8	3.0	2.9	1.9	1.6	0.9
32	7.1	7.0	7.3	3.2	3.8	3.9	2.7	2.3	2.0

El conjunto entero de datos recogidos, los cuales también se han representado en la figura 6, no permite establecer una diferencia notable entre los comportamientos del inicio y final de la transformación inversa, lo que hace pensar en una causa predominantemente configuracional para explicar la estabilización de martensita y descartar la intervención de mecanismos de *pinning* como principales responsables del proceso [Cha95]. Sin embargo, la barrera energética que tiene lugar en los primeros compases de la retransformación (en la muestra envejecida a 160 °C), donde se observa el comienzo repentino de la misma en las curvas del DSC, es debida, muy posiblemente, al *pinning* de las últimas interfases de martensita formadas. Como se discutirá más adelante, éste puede ser un efecto específico debido a la existencia de interfases martensita/austenita durante el envejecimiento.

El crecimiento de las diferencias de temperatura entre los primeros ciclos y los segundos cuando incrementamos el tiempo y la temperatura de envejecimiento hace pensar en la opción de estar ante un proceso térmicamente activado, como responsable de la estabilización de martensita. Los resultados obtenidos durante este estudio son suficientes para confirmar esta posibilidad, a pesar de que el comportamiento general de la estabilización en la aleación estudiada no tiene por qué ser necesariamente el mismo

que en aleaciones base cobre u otras familias de aleaciones que presentan este fenómeno.



**Figura 6.** Representación gráfica de las diferencias de temperaturas ( $A_s$ ,  $A_f$  y temperatura a la mitad de la retransformación) para cada una de las series realizadas a 120 °C, 140 °C y 160 °C.

Recientemente se han propuesto mecanismos para la estabilización de martensita válidos para numerosos sistemas (como Au-Cd, Au-Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni,...) [Sau95, Mar95, Ren97] basados en el hecho de que el orden atómico heredado de la

fase matriz no es la configuración más estable en martensita. En las aleaciones cercanas a la equiatómica NiTi, que tienen un elevado grado de orden B2 en la fase matriz, no parece que deba haber una fuerza promotora suficientemente grande como para provocar los cambios configuracionales en martensita, o simplemente el rango de temperaturas tan bajo en el que la fase martensítica es estable restringe la difusión atómica. Sin embargo la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ , debido a la presencia de hafnio que, como se ha dicho, eleva las temperaturas de transformación [Ang95, Pot98], podría promover los cambios necesarios en la martensita que llevasen a la estabilización. El estudio del capítulo anterior, donde se mostraba que el calor de transformación de esta aleación se extinguía después de varias horas a una temperatura de 500 °C, mientras que el NiTi equiatómico permanecía prácticamente inalterado después de estar a la misma temperatura durante un tiempo ocho veces superior, parece indicar que los procesos difusivos en la aleación de Ni-Ti-Hf tienen lugar con una mayor facilidad que en otras aleaciones del sistema Ni-Ti, en particular la propia aleación equiatómica. Esto podría explicar por qué es posible observar el fenómeno de estabilización en esta aleación.

Pocos son los estudios que hacen referencia a la estabilización de la martensita en aleaciones base Ni-Ti. En [WuS90] se hace referencia a la existencia de estabilización de martensita activada térmicamente en una aleación base Ni-Au con contenido de titanio ( $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{10}\text{Au}_{40}$ ). Las temperaturas de envejecimiento en [WuS90] son suficientemente altas (400 °C) como para inducir efectos difusivos diferentes de la estabilización, como podría ser la aparición de otras fases, que ni son señaladas ni estudiadas en detalle en la referencia. La única referencia de estabilización térmica de la martensita en base Ni-Ti que se ha encontrado, aparte de la publicada por el autor de esta memoria ([San99]), es [Hsi98] en la que se menciona la existencia de este fenómeno. En este trabajo, muestras de  $\text{Ni}_{48.5}\text{Ti}_{26.5}\text{Zr}_{25}$  se envejecieron en martensita a 400 °C, obteniendo unas diferencias entre los picos calorimétricos de las dos primeras retransformaciones de casi 100 °C, por una diferencia de unos 25 °C en las dos primeras transformaciones directas. La diferencia en las transformaciones directas indica, sin embargo, que además de la estabilización, tienen lugar otros procesos en el envejecimiento a 400 °C. Esta falta de trabajos que estudien el fenómeno de la estabilización de la martensita en las aleaciones de la familia Ni-Ti hace necesario investigar sobre el tema de manera más profunda.



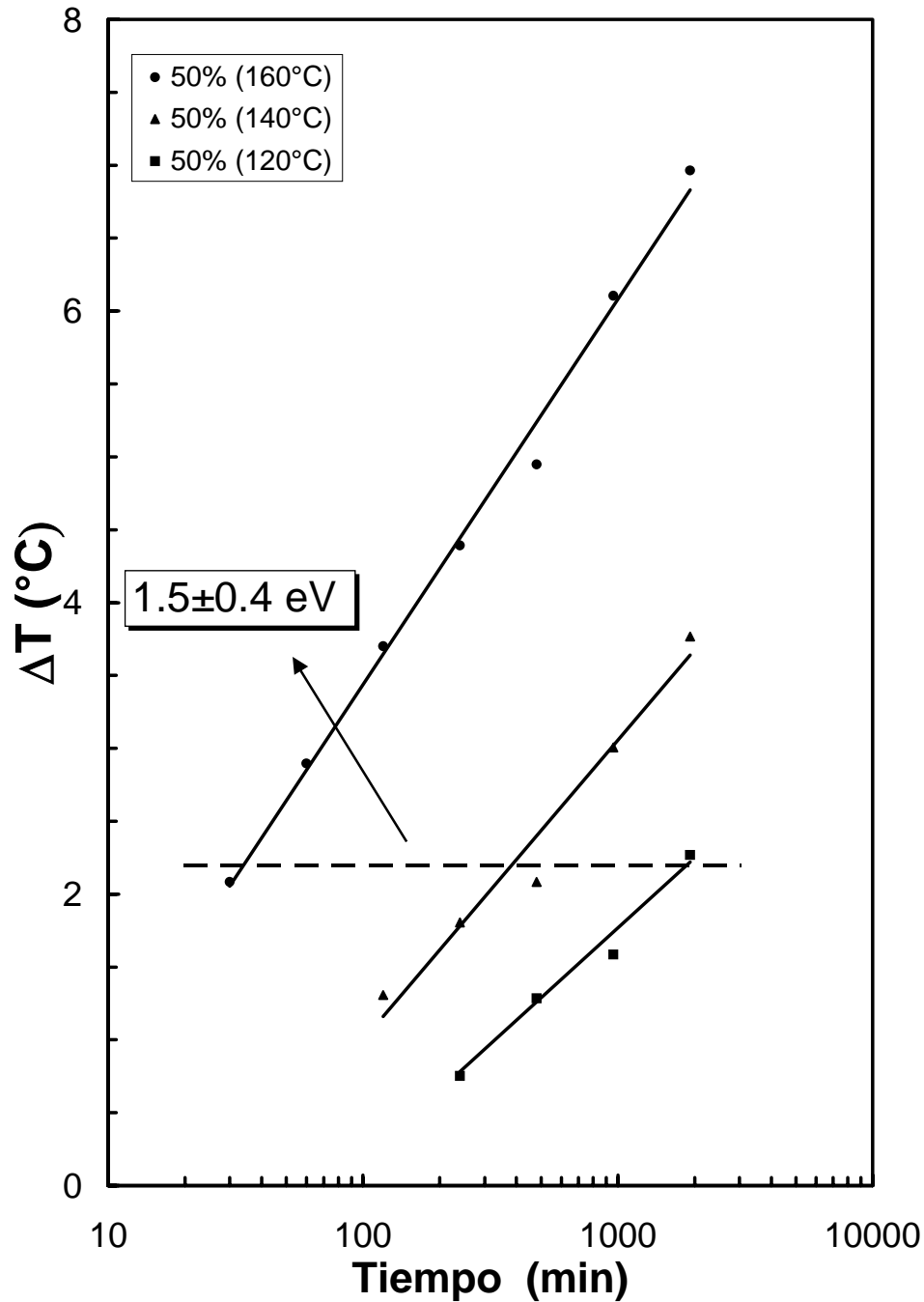
Por otra parte, ya se había conseguido observar la estabilización de martensita inducida por deformación en aleaciones con composiciones cercanas al NiTi equiatómico [Pia93, Liu99] anteriormente a los trabajos de estabilización térmica. Aunque aquélla estabilización no tenga un origen térmico, muestra que es posible encontrar este efecto en este sistema de aleaciones.

### 3.1.3 Cálculo de la energía de activación

Considerando la presencia de un proceso activado térmicamente relacionado con la estabilización, es posible calcular la correspondiente energía de activación. Para ello se han utilizado los resultados de los registros del 50 % en la tabla 1, los cuales se han representado en la figura 7. Los valores de las diferencias de temperatura entre el primer calentamiento y el segundo se han dibujado en función del tiempo de envejecimiento en una escala logarítmica, observándose un comportamiento aproximadamente lineal. También en esta figura se han representado las regresiones lineales de los puntos del 50 % para cada una de las temperaturas de envejecimiento. Seleccionando una diferencia de temperatura de 2.2 °C y buscando los puntos de corte con las regresiones de la figura 7 es posible realizar una gráfica de Arrhenius. Los 3 puntos de dicha gráfica se ajustan de manera aceptable a una recta con la pendiente de la cual se calcula una energía de activación de  $1.5 \pm 0.4$  eV. La energía de activación puede estar relacionada con la formación de vacantes o la energía de migración en la aleación. Los valores encontrados en las referencias para la energía de migración son  $1.79 \pm 0.05$  eV [Lan91] y  $1.04 \pm 0.04$  eV [Lan91] para el Ni (fcc) y Ti (hcp) respectivamente, mientras que el valor de la energía de formación es 1.27 eV [Lan91] para el titanio.

La fase matriz de nuestra aleación es B2 y el Ni es el elemento más abundante en nuestra composición atómica, con lo que podemos pensar que los valores encontrados para el Ni-Ti-Hf deberían ser más cercanos a los del Ni. Sin embargo la estructura de la martensita no es cúbica, sino que es B19' y las energías de migración de las vacantes pueden diferir notablemente de [Lan91]. A pesar de este detalle, los resultados son

suficientemente cercanos para poder relacionar el proceso térmicamente activado con la migración de vacantes.



**Figura 7.** Representación gráfica del cálculo de la energía de activación con las series halladas a la mitad de la retransformación y el valor del error estimado.

La energía de activación obtenida aquí es sensiblemente mayor que las que se han obtenido por otros autores en aleaciones de base cobre, lo que sugiere diferencias en la cinética de los procesos difusivos entre este tipo de materiales y los de base Ni-Ti.

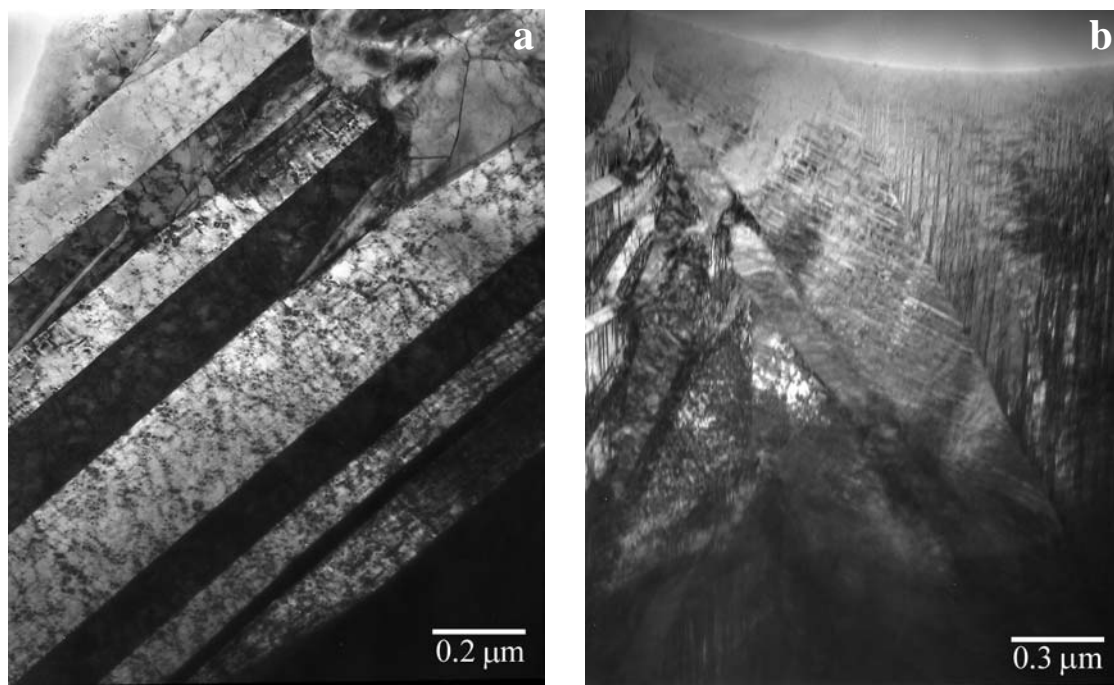
El error del valor de la energía de activación se ha estimado teniendo en cuenta posibles errores en la determinación de  $\Delta T$ , la línea de base, la temperatura de envejecimiento y que la cantidad de puntos considerados es pequeña.

Con la finalidad de comprobar la estabilización de martensita por templado, una muestra fue enfriada rápidamente en nitrógeno líquido desde la fase matriz. La temperatura de templado se escogió de manera que estuviese cercana al final de la retransformación (250 °C) con vistas a reducir efectos difusivos no deseados. Los termogramas registrados para los dos primeros ciclos no presentan diferencias, ni en el calentamiento ni en el enfriamiento. Una posibilidad es que la temperatura de templado no sea suficiente para retener la cantidad de vacantes que implican la estabilización de martensita. En el caso de las aleaciones en base cobre, es posible encontrar numerosos ejemplos de este tipo de estabilización, incluso para valores de temperatura de templado similares a los realizados en nuestra prueba. Este hecho muestra, una vez más, las diferencias sustanciales que pueden existir en la cinética de este efecto entre las aleaciones de base cobre y de Ni-Ti, que deberán ser estudiadas con mayor profundidad.

#### 3.1.4 Observaciones en el TEM

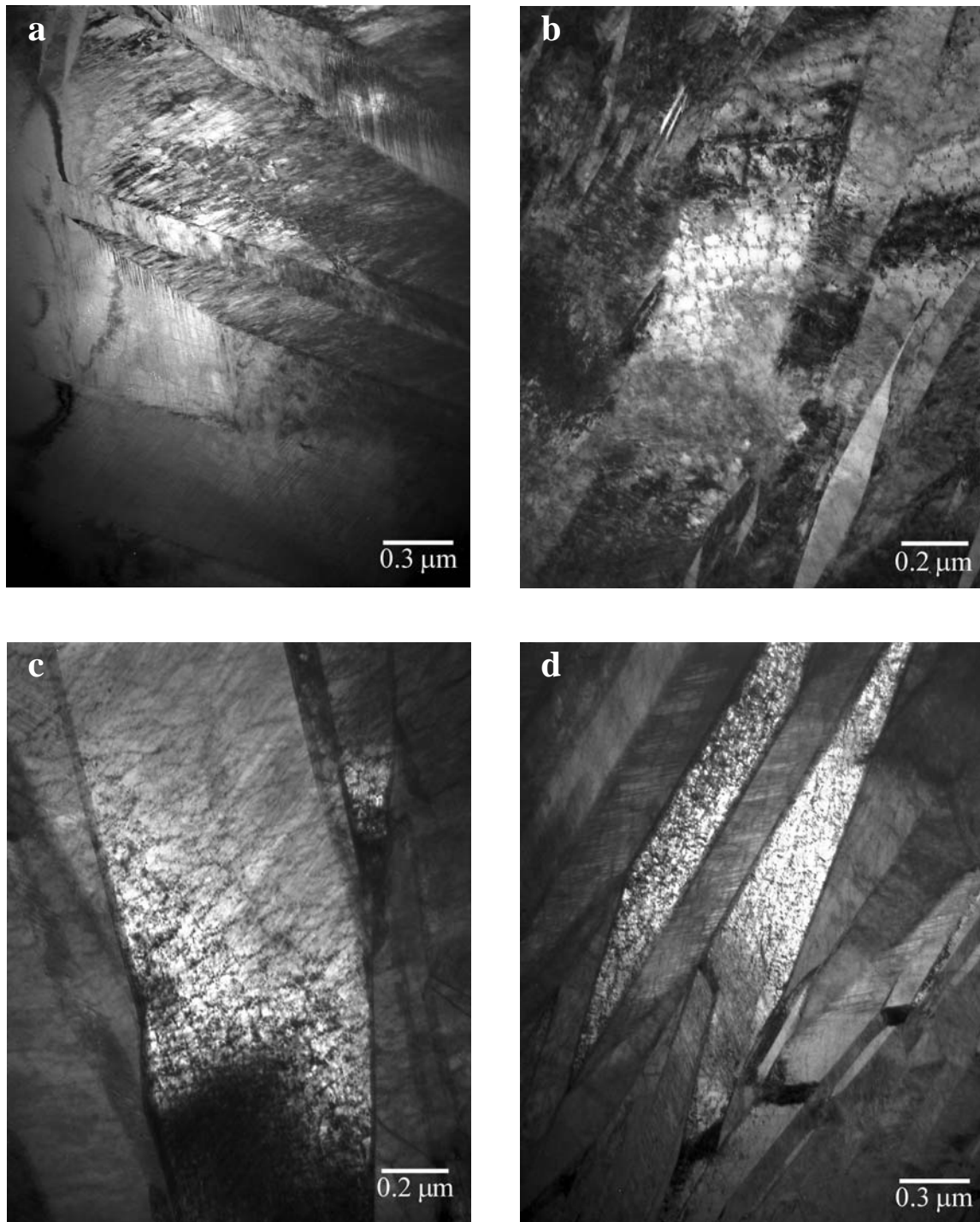
En las observaciones realizadas en el microscopio electrónico, las muestras sin tratamiento térmico inicial (figura 8) aparecen con una gran cantidad de dislocaciones enmarañadas en las placas de martensita (especialmente visibles cuando las placas de martensita son grandes), aunque no se detectan precipitados de tamaño importante en las imágenes de campo claro, ni puntos extras manifiestos en las difracciones de electrones. Sin embargo pueden observarse puntos muy pequeños (de alrededor de 10 nm de tamaño) en las imágenes de TEM, lo que podría indicar la existencia de etapas iniciales de un fenómeno de precipitación incluso en el estado sin tratamiento térmico.

La microestructura de la martensita nos ofrece imágenes en las que podemos distinguir placas de distintos tamaños con maclado interno (figura 8.a-b).



**Figura 8.** Micrografías tomadas con el microscopio de transmisión en las que se ven dos zonas típicas de la cinta de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  sin ningún tratamiento térmico.

Después de envejecer en austenita durante 28 horas a 260 °C (figura 9.a-b), si bien en las fotografías no resulta muy claro, parece que la densidad de los precipitados puede haber aumentado ligeramente, aunque éstos siguen siendo de tamaño muy pequeño. Una vez más, para poder observar estas diferencias resulta mucho más cómodo observar las plaquetas más grandes de martensita. En ellas es posible detectar el contraste típico de los precipitados en orientaciones determinadas, lo que se pone de manifiesto especialmente cuando se rota progresivamente el portamuestras. El hecho de obtener una pérdida de energía de transformación en las muestras que han sido envejecidas en austenita también parece indicar que la cantidad de material no transformable ha aumentado en la matriz y apoyaría la idea de que ha habido un aumento de los precipitados, en la misma línea que en [Mul93], aunque éste aumento no se manifieste de manera clara en las observaciones de microscopía realizadas en nuestras muestras.



**Figura 9.** Fotografías de campo claro realizadas en el TEM en muestras de Ni<sub>50</sub>Ti<sub>32</sub>Hf<sub>18</sub> después de haberlas envejecido durante 28 horas a 260 °C. Las figuras (a) y (b) únicamente tienen este tratamiento en austenita, mientras que (c) y (d) han sido envejecidas adicionalmente 24 horas a 160 °C (en martensita).

Por otra parte, la distribución de dislocaciones observada para las muestras envejecidas sólo en la fase matriz 28 horas a 260 °C (figura 9.a-b) es muy similar a la que se observa en el estado inicial sin tratamiento térmico. Esto indica que el tratamiento en la fase matriz no produce la aniquilación significativa de las dislocaciones, aunque sí es posible que exista una pequeña reordenación de las mismas (lo que vendría acompañado de una relajación interna de los esfuerzos), no muy visible debido a la complejidad de las redes de dislocaciones, así como al contraste ya de por sí complejo de la martensita. La relajación de esfuerzos internos es otra de las hipótesis posibles que se pueden asumir a la hora de explicar el cambio en las temperaturas de transformación hacia valores más bajos debido al envejecimiento en la fase matriz realizado previamente a los experimentos de estabilización. Las cintas fabricadas por *melt-spinning* contienen una gran cantidad de defectos, como consecuencia de la solidificación rápida y, por tanto, inherentes al propio método de producción. El envejecimiento a temperaturas intermedias podría reordenar las configuraciones de los defectos provocando una reducción de la energía libre de la fase matriz, lo que llevaría a un importante decrecimiento de las temperaturas de transformación (en nuestro caso del orden de unos 25 °C).

Finalmente, en las figuras 9.c y 9.d, pueden observarse imágenes en campo claro de las muestras estabilizadas. No se ha encontrado ningún cambio significativo entre las muestras envejecidas sólo en austenita y las envejecidas en austenita y en martensita (24 horas a 160 °C) en las observaciones realizadas con el microscopio por lo que, ante la ausencia de cambios microestructurales remarcables después del envejecimiento en martensita, la relación entre la estabilización de martensita y las vacantes, ya mencionada en el subapartado anterior, parece ganar peso.

De todas formas sería conveniente un estudio más detallado de la aparición de precipitados en esta aleación, así como el papel de las vacantes y los esfuerzos en el proceso de estabilización para concretar cuáles son sus respectivas contribuciones en los procesos explicados anteriormente.

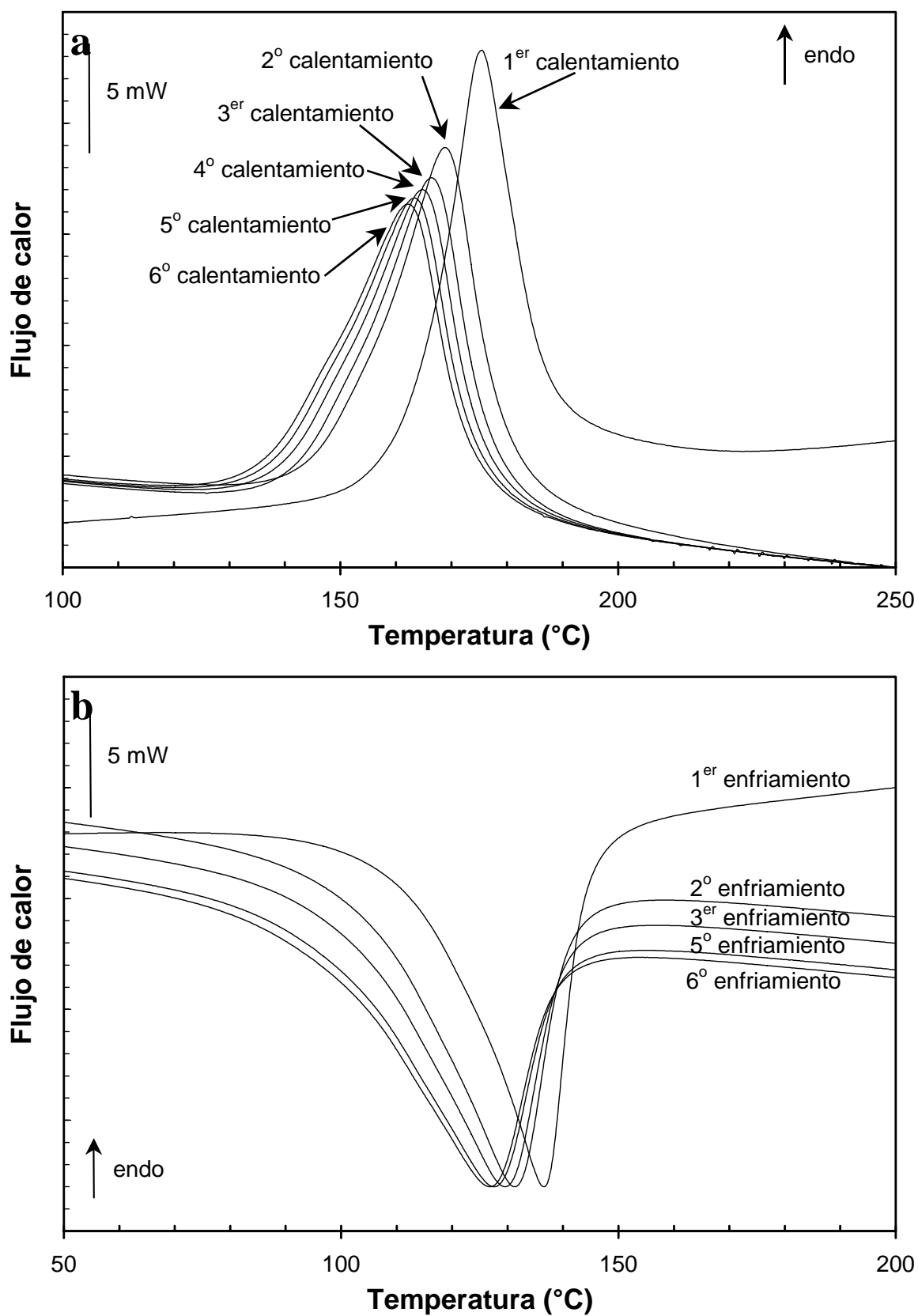
### 3.2 Ni-Ti-Hf elaborado de forma convencional

#### 3.2.1 Estabilización de la martensita

Como la composición nominal de esta aleación es la misma que la de la cinta previamente estudiada, cabe pensar que pueda experimentar procesos semejantes, en particular la estabilización de la martensita y la evolución rápida de las temperaturas de la transformación con el envejecimiento a tiempo cortos y temperaturas ligeramente superiores a  $A_f$ . Esto se pone de manifiesto en una serie de ciclos que se han realizado en el DSC hasta 250 °C, registrando los enfriamientos y calentamientos, los cuales se encuentran representados en la figura 10.

Al igual que en el caso anterior, se puede comprobar cómo ciclos sucesivos de una muestra sin tratamiento térmico previo conducen a una disminución notable en las temperaturas de transformación superior a los 10 °C en los primeros 6 procesos de calentamiento y enfriamiento. La influencia del ciclado parece ser algo más grande en este caso, lo cual parece normal si se tiene en cuenta lo que ya se ha mencionado con anterioridad respecto a las aleaciones homogeneizadas. En este caso la muestra no ha tenido ningún tipo de tratamiento termomecánico después de la homogeneización, lo que presumiblemente implica una ausencia importante de dislocaciones y otros defectos provocados por el ciclado térmico. En esas condiciones, las aleaciones responden con variaciones en las temperaturas de transformación mucho más grandes en los primeros ciclos (hasta  $\approx 20$ ) que en los posteriores [Pon95]. La cinta fabricada mediante *melt-spinning* no ha sido ciclada, pero la gran cantidad de dislocaciones y defectos que tiene en el estado inicial puede resultar “equivalente” a haber sido ciclada con anterioridad o, simplemente, ayudar a que esta variación de las temperaturas de transformación sea menor.

Como ya se comentó en el estudio de la sección anterior con las cintas fabricadas mediante *melt-spinning*, la disminución de las temperaturas de transformación con el envejecimiento en austenita producido durante el ciclado resulta un inconveniente si se quieren hacer tratamientos térmicos en martensita a temperaturas relativamente altas.



**Figura 10.** Registros calorimétricos de los primeros calentamientos y enfriamientos de una muestra de Ni-Ti-Hf fabricada convencionalmente.



Sin embargo, en el caso particular de la aleación que nos ocupa resulta un inconveniente mayor, ya que alcanzar una situación de equilibrio mediante un ciclado o envejecimiento previos en austenita, al igual que se hizo con la cinta de Ni-Ti-Hf, significaría también partir de una situación donde las temperaturas de transformación son notablemente inferiores al estado inicial. Esa situación no resulta favorable para la inducción de fenómenos como la estabilización de la martensita.

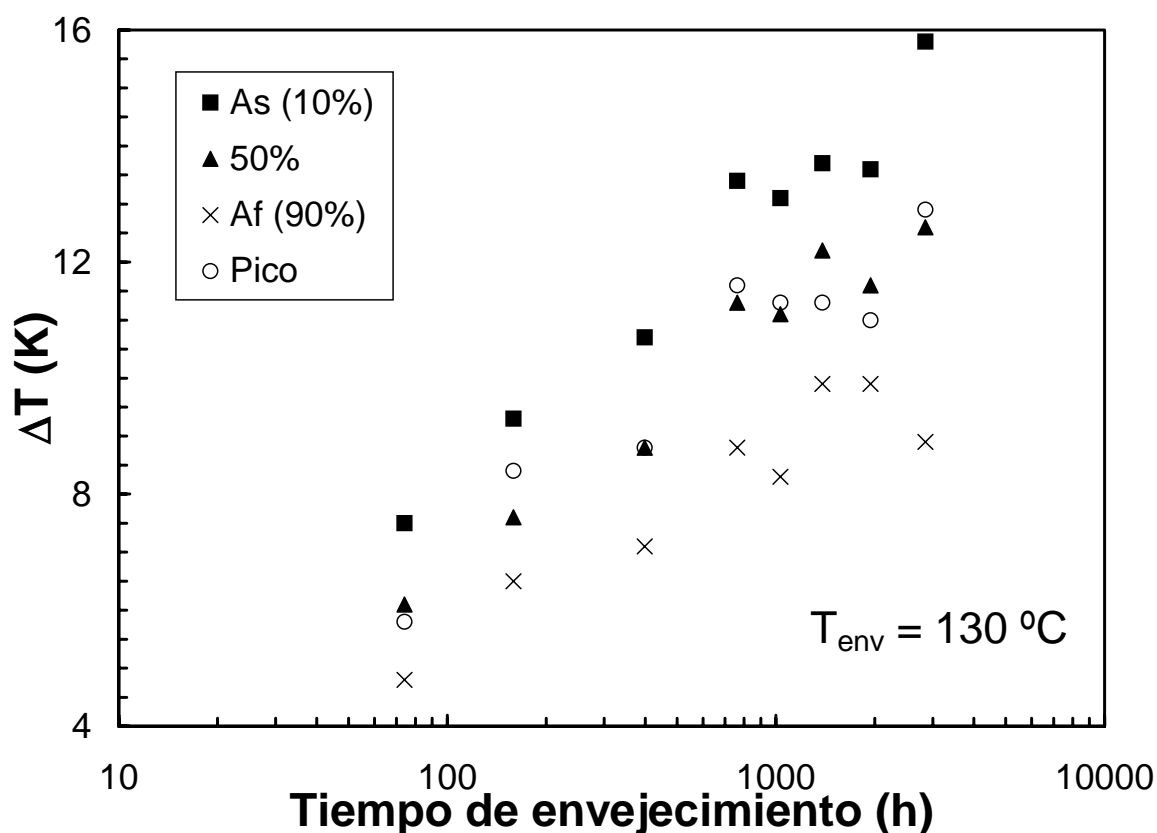
La opción de escoger una muestra diferente para cada tiempo de envejecimiento se presenta como otra posibilidad y, además, tiene dos ventajas: se evita acumular ciclos de manera que este efecto se sobreponga de manera distinta en las primeras medidas de la muestra y en las últimas, y se consigue poder realizar los tratamientos en martensita a temperaturas más elevadas, favoreciendo los procesos difusivos del envejecimiento en la fase de baja temperatura. Por otra parte la homogeneidad del lingote no es tal como para obtener unas temperaturas de transformación y una forma del pico totalmente equivalentes en zonas contiguas del material, lo que hace que podamos tener diferencias en éstos entre dos muestras diferentes. Sin embargo, en este caso se ha creído que las ventajas de realizarlo de esta manera son superiores a las desventajas.

Por tanto se han ido escogiendo muestras al azar, cuya transformación inversa ha sido previamente caracterizada mediante un calentamiento hasta 300 °C y un rápido enfriamiento (200 °C/min) hasta temperatura ambiente, para cada tiempo de envejecimiento a 120 °C. Esto implica que cada conjunto de valores obtenidos tras un tiempo a 120 °C corresponde a una muestra diferente. Una vez que todas las muestras han sido sometidas al tratamiento térmico y posteriormente medidas en el calorímetro se ha repetido el proceso para las temperaturas 130 y 140 °C. La tabla 2 recopila los resultados obtenidos para las diferencias de las temperaturas de transformación después del envejecimientos a las tres temperaturas escogidas.

**Tabla 2.** Diferencias (en °C) entre la primera transformación inversa y la segunda, en función del tiempo de envejecimiento en martensita a las temperaturas indicadas.

T (h)	120 °C			T (h)	130 °C			T (h)	140 °C		
	$\Delta T_{10\%}$	$\Delta T_{50\%}$	$\Delta T_{90\%}$		$\Delta T_{10\%}$	$\Delta T_{50\%}$	$\Delta T_{90\%}$		$\Delta T_{10\%}$	$\Delta T_{50\%}$	$\Delta T_{90\%}$
71	2.7	2.1	2.1	74	7.5	6.1	4.8	73	6.5	5.7	4.9
191	3.9	2.8	1.8	159	9.3	7.6	6.5	193	9.3	8.5	7.5
395	6.3	4.9	3.1	399	10.7	8.8	7.1	387	11.1	9.3	7.7
671	4.3	5	3.8	763	13.4	11.3	8.8	718	16.8	11.9	9.3
983	4.2	4.8	4	1032	13.1	11.1	8.3	1011	16.2	11.8	10.9
1339	9.4	5.8	2.3	1385	13.7	12.2	9.9	1346	12.8	11.3	9.3
2016	8.4	6.6	4.4	1942	13.6	11.6	9.9				
2881	9.6	7.5	4.9	2850	15.8	12.6	8.9				

En la figura 11 se encuentran representados únicamente los datos para 130 °C. Cabe mencionar que tanto en la tabla 2 y como en la figura 11 se han representado las diferencias de temperatura sin haber hecho ninguna corrección por el hecho de que la

**Figura 11.** Diferencias en las temperaturas de transformación entre el ciclo estabilizado y el siguiente para las muestras envejecidas a 130 °C.

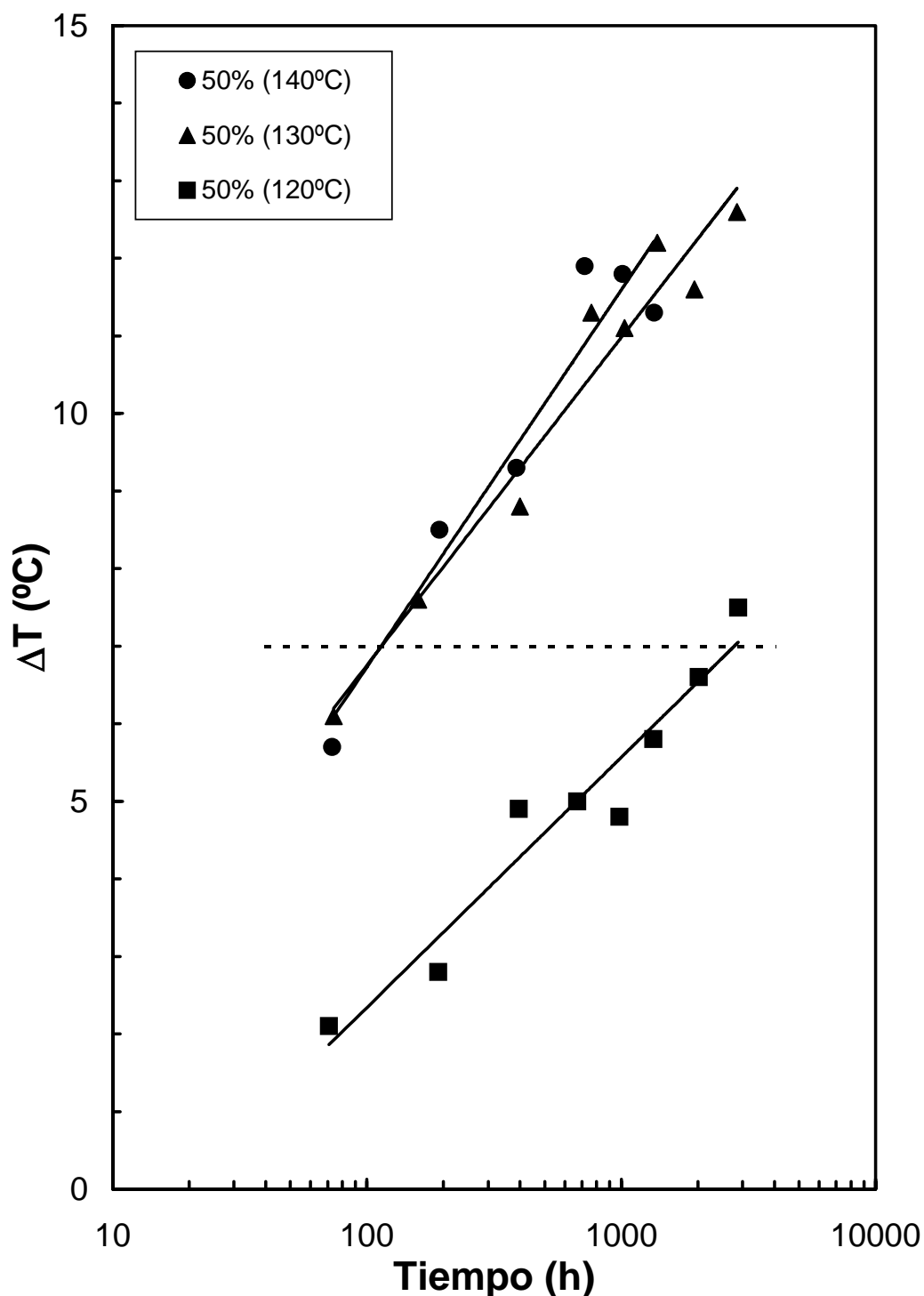
muestra se haya ciclado, lo cual puede introducir diferencias no despreciables en las temperaturas de transformación, como ya se ha visto, especialmente en los primeros ciclos térmicos realizados. Es por ello que resulta difícil comparar los grados de estabilización de la cinta y el material fabricado convencionalmente. Asimismo, se ha intentado seguir el mismo proceso para calcular la energía de activación que el realizado en la sección anterior, como se explica a continuación.

### 3.2.2 Cálculo de la energía de activación

Ya se ha podido observar que los datos en la figura 11 (o la tabla 2, en la que está todo el conjunto de medidas realizadas) no son tan claros como en el caso anterior, en el sentido que en ésta se podían distinguir claramente los grupos de puntos correspondientes a cada temperatura, mientras que en la tabla 2 se mezclan los datos. En la figura 12 aparecen sólo los puntos que representan los cambios de temperaturas al 50 % del calor total transformado, en escala logarítmica, y ya es posible percatarse de que los datos no son de una calidad suficiente como para calcular con garantías una energía de activación, no sólo por la linealidad de las series de datos, sino también por el hecho de que las diferencias de temperaturas para envejecimientos a 130 y 140 °C son similares. Es muy difícil asegurar si en realidad el grado de estabilización se ha saturado con la temperatura, ya que es imposible envejecer puramente en martensita si aumentamos más su valor. Asimismo, el hecho de medir con muestras diferentes para cada uno de los valores del tiempo es responsable de la dispersión tan grande de datos que tenemos. Fijando un valor para la diferencia de temperatura de 7 °C, y realizando el mismo proceso que ya se hizo con la cinta en la sección anterior, obtenemos un valor de la energía de activación de 2.3 eV. Repitiendo el proceso para una diferencia de temperaturas fija de 6 °C el valor es de 2.1 eV. Como ya hemos mencionado, los datos originales no son muy buenos y por tanto este valor de la energía de activación no es muy fiable, con lo que no es significativo compararlo con el obtenido para la estabilización de la martensita de la cinta fabricada mediante *melt-spinning*.

Al igual que en el caso anterior, las muestras que han sido envejecidas en martensita pero con una pequeña parte de material en austenita, presentan un salto abrupto en el inicio de la retransformación. Éste fenómeno se ha atribuido a efectos de

anclaje o *pinning*, y como ya se mencionó en la sección anterior, se hará un estudio más exhaustivo en la sección siguiente de este mismo capítulo.



**Figura 12.** Representación gráfica del cálculo de la energía de activación con las series halladas al 50 % del total del calor de transformación para la aleación de Ni-Ti-Hf fabricada convencionalmente.

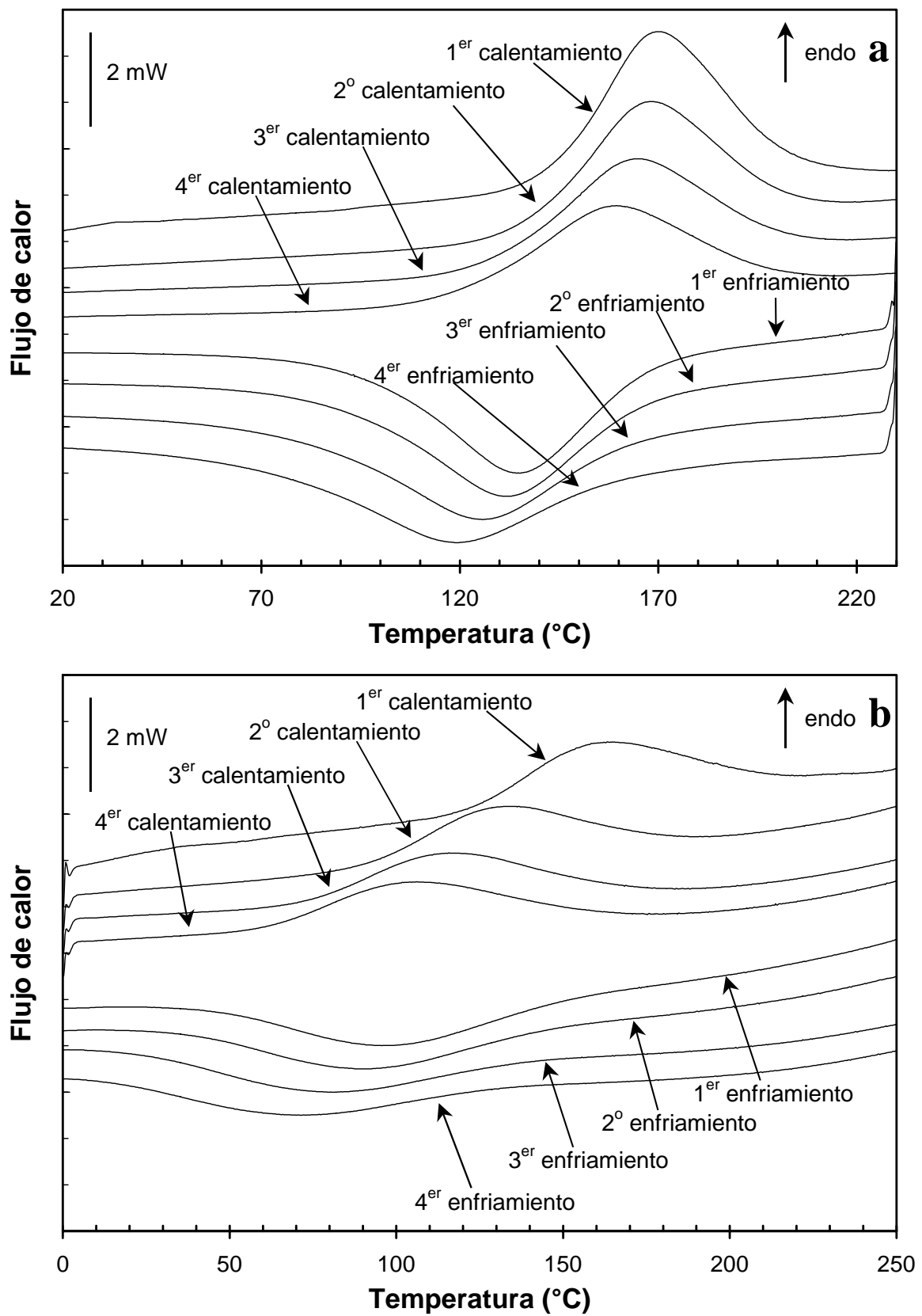
### **3.3 Ni-Ti-Zr elaborado de forma convencional**

#### **3.3.1 Estabilización térmica de la martensita.**

Al igual que en el caso del Ni-Ti-Hf, también se han realizado unos experimentos previos que pusieran de manifiesto el comportamiento de la aleación ante el ciclado, para poder discernir en qué grado afecta a las temperaturas de transformación el envejecimiento en martensita y el ciclado o envejecimiento en austenita.

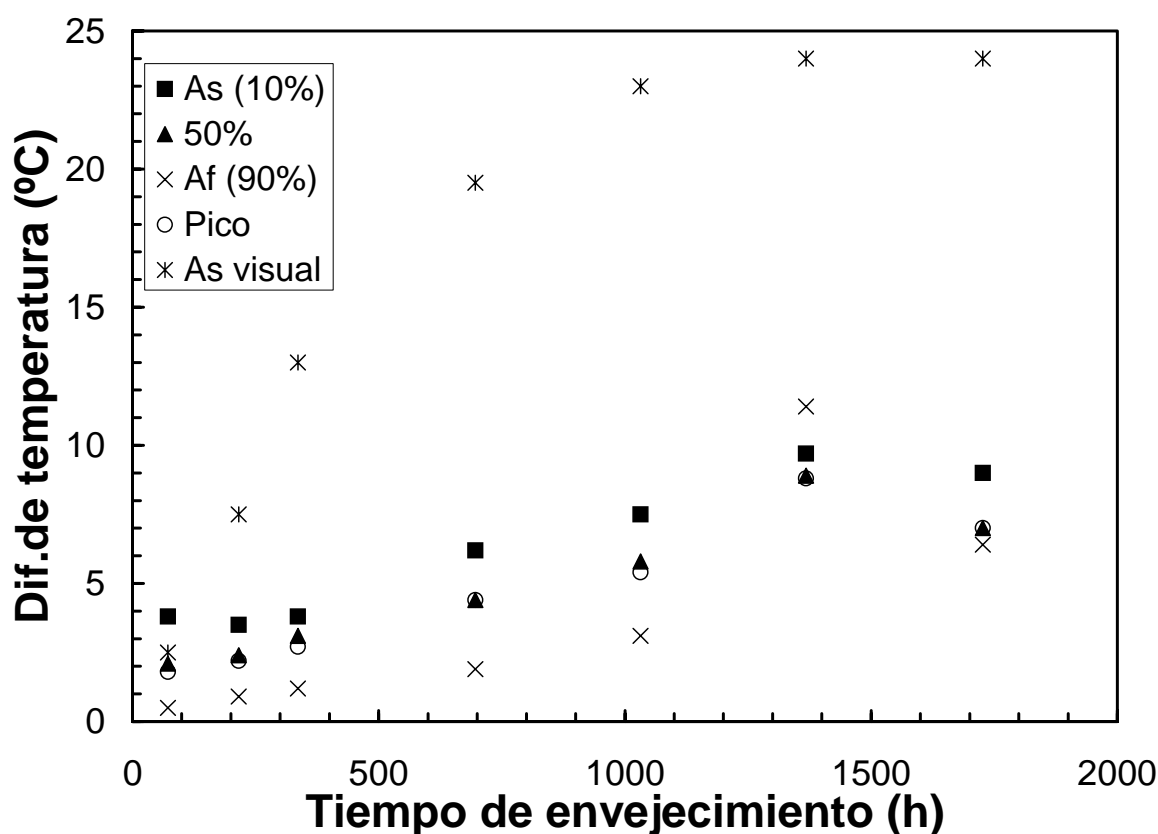
Como es posible observar en la figura 13.a, donde se ve el comportamiento de esta aleación con el ciclado hasta 230 °C, la disminución de las temperaturas de transformación con el ciclado es muy similar al caso del Ni-Ti-Hf. De manera análoga se ha realizado el mismo ciclado pero hasta 350 °C en otra muestra del mismo material obteniendo los resultados de la figura 13.b. El desplazamiento de las temperaturas de transformación para ciclos consecutivos realizados hasta 350 °C resulta notablemente superior al obtenido tras los mismos ciclos realizados hasta 230 °C. Como el proceso del ciclado térmico es exactamente el mismo en ambas muestras, siendo el único factor diferente la temperatura máxima que se alcanza, parece normal pensar, que al igual que ya pasaba con el Ni-Ti-Hf, el proceso de ciclado no es el principal responsable de la reducción de las temperaturas de transformación, sino el envejecimiento en austenita que se produce de manera inherente, significativamente superior en el caso en el que se alcanzan los 350 °C. Al igual que en el apartado anterior, donde se estudiaba la estabilización de una aleación de Ni-Ti-Hf fabricada convencionalmente, se ha optado por escoger una muestra diferente para cada tiempo de envejecimiento, eludiendo así el problema de las variaciones de las temperaturas de la transformación por el inevitable envejecimiento en austenita que se produce durante el ciclado.

El hecho de usar muestras distintas tiene importancia a la hora de leer la figura 14, en la que se muestra la diferencia de temperaturas entre el primer y segundo ciclos después de un tratamiento térmico a 100 °C (en martensita) durante un tiempo (que aparece en el eje de abscisas), ya que cada serie de puntos correspondientes a un



**Figura 13.** Registros calorimétricos de procesos de ciclado hasta 230 °C (a) y hasta 350 °C en una muestra de Ni-Ti-Zr fabricada convencionalmente.

tiempo determinado está obtenido a partir de una muestra diferente. Las muestras sólo tienen un ciclo previo hasta 300 °C realizado para caracterizar la transformación en el calorímetro antes del envejecimiento en martensita. En esta figura es posible observar la evolución de la aleación Ni-Ti-Zr siendo fácil la identificación del fenómeno de estabilización de la martensita. Los ciclos de calentamiento para realizar las medidas de la transformación inversa se han llevado hasta 222 °C y, una vez llegado a esta temperatura, se ha llevado el material hasta los 25 °C a un ritmo de unos 200 °C/min, para hacer así más pequeño el intervalo de tiempo por encima de  $A_f$ , con la finalidad de que la disminución de la temperatura tenga la menor componente de este envejecimiento inevitable en austenita. Sin embargo se ha de tener en cuenta que una pequeña parte de la diferencia de temperaturas de la transformación puede no deberse al proceso de estabilización, sino al breve período de tiempo que el material pasa envejeciéndose en austenita.



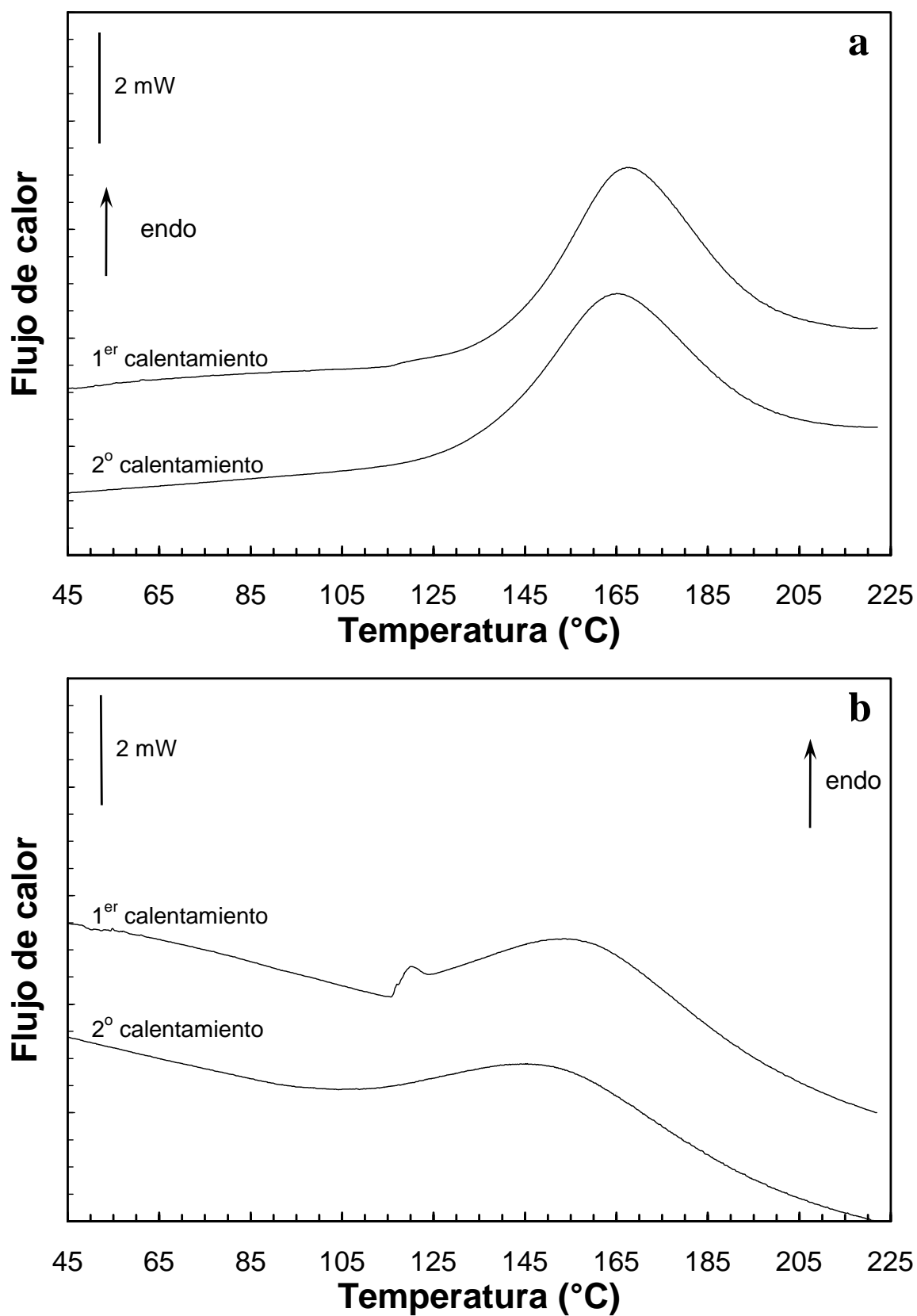
**Figura 14.** Gráfica de las diferencias de temperaturas de transformación entre el primer y segundo calentamientos (al 10, 50 y 90 % del material transformado así como las temperaturas de pico y la As visual) en función del tiempo de envejecimiento a 100 °C para la aleación de Ni-Ti-Zr fabricada convencionalmente.

En la misma figura 14 parecen distinguirse ligeras diferencias en el grado de estabilización de las temperaturas  $A_s$ ,  $A_m$ ,  $A_f$  (las tres calculadas de la misma manera que en los casos anteriores, es decir, con el 10, 50 y 90 % del material transformado) y la temperatura de pico, lo que parece indicar que el proceso de estabilización no es exactamente equivalente al caso de la cinta del Ni-Ti-Hf. Mientras  $A_m$  y la temperatura de pico tienen diferencias poco significativas entre sí,  $A_s$  y  $A_f$  tienen un grado de estabilización ligeramente mayor o menor que el resto, respectivamente (la diferencia de temperaturas entre el primer ciclo y el segundo es más grande para  $A_s$  y más pequeña para  $A_f$ ). Estas diferencias son un indicador cuantitativo de la diferencia existente en la forma del pico calorimétrico, como ya pasaba en el Ni-Ti-Hf, lo que resulta evidente comparando las formas de un ciclo estabilizado y uno no estabilizado (figura 15). Como ya pasaba en la anterior aleación estudiada, el envejecimiento en martensita a temperaturas cercanas a  $A_s$  provoca la aparición brusca de un pico en la transformación del ciclo estabilizado, pico que destaca más cuanto más prolongado es el tratamiento térmico, como es posible apreciar en la comparación de la figura 15.a y 15.b.

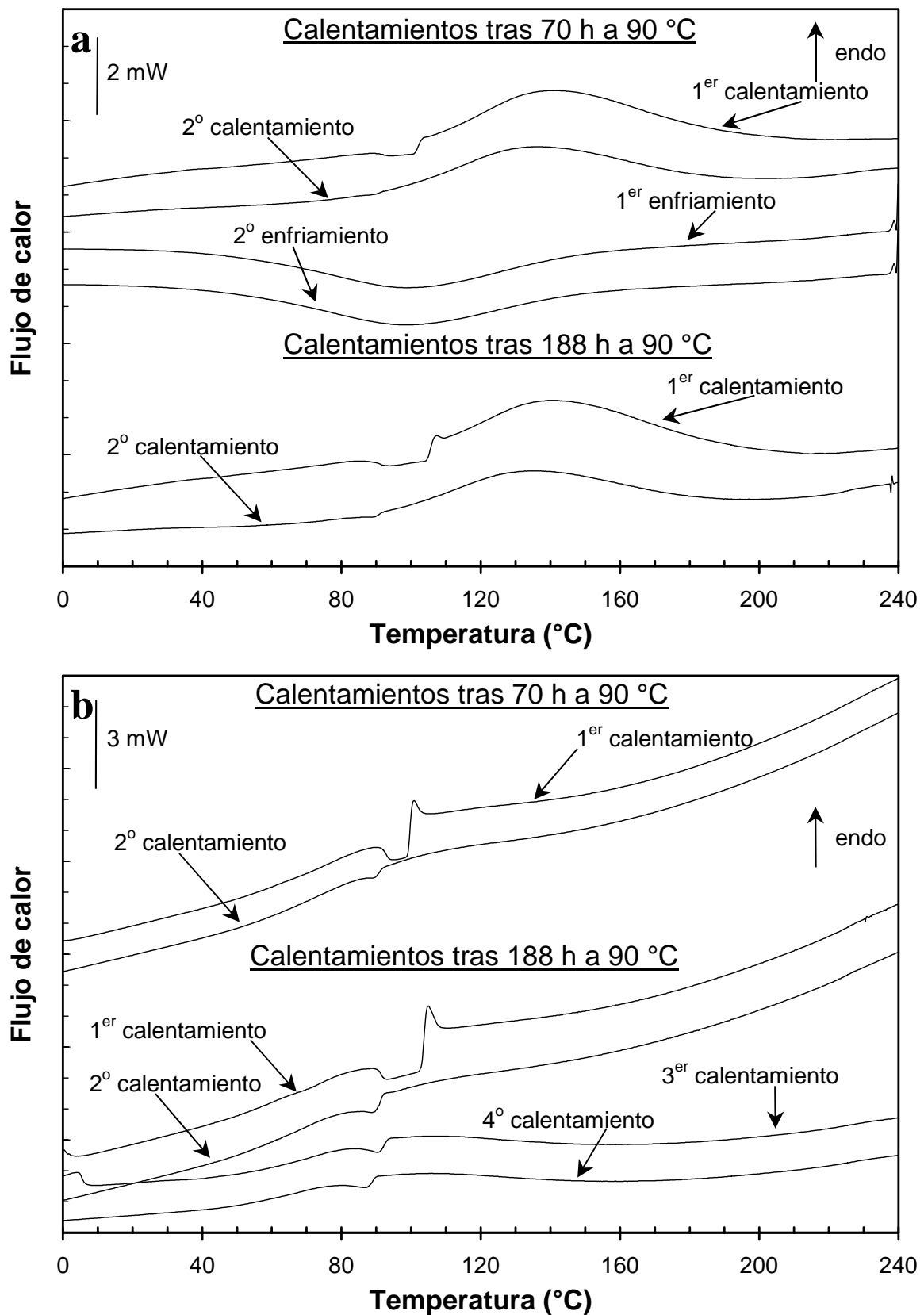
### 3.3.2 Envejecimientos en mezclas de martensita-austenita

En la línea de seguir estudiando la diferencia en la forma del pico del DSC entre los ciclos estabilizados y no estabilizados, se han realizado experimentos adicionales de envejecimientos de la aleación a temperaturas en las que hay parte de material en martensita y parte en austenita. En la figura 16 podemos observar el envejecimiento de una muestra casi totalmente en martensita (cuando la transformación inversa ha empezado ligeramente) durante dos tiempos diferentes. En la primera transformación inversa se observa la forma anómala del pico que presenta la muestra estabilizada (así como el desplazamiento de temperatura típico) no presente en la transformación directa realizada posteriormente. El proceso que parece seguir la muestra estabilizada es el siguiente: primero comienza la retransformación hasta la temperatura de estabilización seguido de una pausa en la misma durante un determinado intervalo térmico y la reanudación de la retransformación de una manera brusca, lo que en ocasiones provoca un pico en el calorímetro. Una vez transcurrido este inicio abrupto de la retransformación (o pico en los casos más agudos) la retransformación parece





**Figura 15.** Ejemplo de una curva estabilizada y una no estabilizada tras 216 horas (a) y después de 1727 horas (b) a 100 °C en dos muestras diferentes de Ni-Ti-Zr *bulk*.



**Figura 16.** Gráfica de los termogramas de dos muestras diferentes (a y b) después de 70 y 188 horas a 90 °C. En (a) es posible observar la transformación directa mientras que en (b) se ve el efecto permanente de un envejecimiento en una mezcla austenita-martensita.

proseguir su ritmo normal, aunque desplazada térmicamente unos grados hacia temperaturas mayores.

El análisis de la sección en la que parece que hay ausencia de la retransformación y el posterior reinicio de la misma depende en gran medida de la temperatura y/o del tiempo de envejecimiento a la temperatura entre  $A_s$  y  $A_f$ . En la figura 16 es posible observar que la extensión térmica en la que el DSC parece no registrar transformación se hace más grande al aumentar el tiempo de envejecimiento a la misma temperatura (de manera análoga, también se produce el mismo efecto cuando la temperatura es mayor), así como parece que el reinicio de la misma es ligeramente más explosivo. Ambos efectos se han encontrado siempre unidos y resulta mucho más fácil distinguirlos cuando la temperatura de envejecimiento está en una situación en la que el material contiene más cantidad de fase matriz, como es posible observar en la misma figura 16.

Otra característica bastante llamativa es que los efectos del envejecimiento no desaparecen totalmente después de la primera retransformación, sino que permanecen en ciclos subsiguientes, como es posible ver en la figura 16.b. En el primer ciclo de calentamiento la transformación cesa en el mismo punto en el que se produjo el tratamiento térmico. Ese mismo punto también muestra un pequeño salto en los ciclos posteriores en forma de un ligero descenso en la energía en ese punto, para volver después a la transformación de manera normal. Esta anomalía permanente después del envejecimiento es mucho más visible cuanto más visible sean los efectos en la primera retransformación, es decir, con tiempos de tratamiento largos o temperaturas elevadas.

La explicación de ese comportamiento anómalo responde a que el envejecimiento puede introducir defectos en las interfases martensita-austenita, además de favorecer en la zona de martensita la reordenación de la misma (suponiendo que actúan esencialmente los mismos mecanismos para la estabilización que en otras aleaciones [Cha95, Ren97]). Al retransformar, las variantes de martensita afectadas por esos defectos, tienen que superar una barrera energética que antes no tenían. Cuando la temperatura es suficientemente elevada como para que la diferencia entre las energías libres pueda compensar la cantidad de energía extra para superar ese “anclaje”, la transformación tiene lugar de una manera más rápida, lo que se traduce en un pico

abrupto en el calorímetro. Sin embargo, el envejecimiento puede haber dejado defectos más duraderos en la matriz. Una vez que se repite la secuencia en la retransformación inversa, estos defectos vuelven a dificultar levemente el movimiento de las interfases martensita-austenita, provocando esa pequeña disminución en el ritmo de la transformación que se registra en el DSC como un pequeño pico. Ambos efectos (la anomalía al inicio de la retransformación, y el carácter más o menos permanente de la misma), podrían tener relación con fenómenos que, aunque distintos en otros aspectos, tienen en común la coexistencia de interfases martensita/martensita y martensita/austenita (con la condición de que al menos parte de las mismas queden "fijas" - y por tanto permitan el bloqueo de las mismas mediante la asistencia de defectos puntuales u otros cambios microestructurales). En primer lugar puede citarse el fenómeno conocido como "micromemoria", observado en experimentos de fricción interna en Cu-Zn-Al: al continuar la transformación directa después de algunos ciclos parciales sobre la rama de enfriamiento del ciclo de histéresis, se detecta una anomalía en la fracción transformada y una caída en la fricción interna - signo de menor movilidad -, justo al sobrepasar el punto de retorno de los ciclos parciales [Sto90], quedando abierta la cuestión sobre si el mecanismo principal es el bloqueo por defectos puntuales o bien, por ejemplo cambios en las fallas de apilamiento [Got89, Sto90]. Sin discutir todos los detalles, pues aquí se pretende solamente comentar la posible relación entre distintos fenómenos, es interesante añadir que la micromemoria se detecta solamente si existe una mayoría de fase martensita (no se observa, por ejemplo, después de ciclos parciales a temperaturas por debajo pero cercanas a  $M_s$ ). Por otra parte, las anomalías desaparecen en los sucesivos ciclos completos de transformación/retransformación.

El otro fenómeno se refiere a la recuperación progresiva de los efectos de la estabilización que se ha observado mediante la retransformación parcial en aleaciones Cu-Al-Ni-Mn-B [Seg95]. En este caso se demuestra que el bloqueo de interfases no desaparece tan pronto como se forma la fase matriz al retransformar, sino que se reduce gradualmente a través de un proceso térmicamente activado. Se trata pues de un ejemplo en el que la estabilización heterogénea no se recupera "instantáneamente", lo cual indica la posibilidad de efectos permanentes o "semipermanentes" debidos a la estabilización.

En todo caso, el detalle del mecanismo por el cual se generan las anomalías y su permanencia en las aleaciones Ni-Ti-Hf y Ni-Ti-Zr es, por ahora, desconocido. Quizás son precipitados que nuclean preferentemente en las interfases martensita/austenita y crecen ligeramente con tiempos/temperaturas de envejecimiento suficientemente elevados. De hecho la nucleación preferente, aunque en interfases entre variantes de martensita, ha sido observada en aleaciones base Cu estabilizadas [DeG85].

## 4 Conclusiones

A lo largo del capítulo se han presentado numerosos ejemplos de la estabilización térmica de la martensita en aleaciones de la familia de Ni-Ti, y en particular en aleaciones con altas cantidades de Zr y Hf en la matriz, lo que supone un aumento considerable de sus temperaturas de transformación. Estos ejemplos confirman que este fenómeno también se puede encontrar en este sistema, aunque tradicionalmente se creía que la estabilización era inexistente en las aleaciones base Ni-Ti.

El hecho de que la transformación se produzca a temperaturas altas respecto a la temperatura ambiente es importante desde el punto de vista de poder hacer envejecimientos en martensita a temperaturas elevadas, con lo que se favorecen los procesos difusivos. Está claro que el grado de estabilización no alcanza los órdenes de magnitud que se llegan a alcanzar en otros tipos de aleaciones con memoria de forma (como en base Cu) para el mismo tipo de tratamientos, por lo que respecta a la temperatura y el tiempo de los mismos. Sin embargo, a partir de ahora, es indiscutible su existencia en el sistema Ni-Ti y derivados, por lo que se debe tener en cuenta a la hora de diseñar potenciales aplicaciones que utilicen aleaciones con memoria de forma con temperaturas de transformación elevadas.

Por otra parte, que las temperaturas de transformación sean tan elevadas introduce un problema adicional, en principio inevitable: el simple hecho de obtener la transformación martensítica mediante ciclado térmico introduce un envejecimiento de la austenita que provoca variaciones importantes en las temperaturas de transformación. Posiblemente debido a que la matriz de estas aleaciones sea altamente inestable, el

hecho de mantener la aleación durante breves períodos de tiempo en austenita provoca cambios microestructurales suficientes como para obtener una disminución en el calor de la transformación y en sus temperaturas. De todas formas, una reflexión sobre los resultados de este capítulo hace pensar que no es extraño encontrar dos fenómenos difusivos, en las fases de alta temperatura (austenita) y baja temperatura (martensita), de una manera mucho más pronunciada en el  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  y  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Zr}_{18}$  que en los casos de otras aleaciones de la familia base Ni-Ti; es una señal inequívoca que semejantes cantidades de Zr o Hf en la matriz hacen a la aleación sumamente activa (o inestable, según el punto de vista desde el que se mire), incluso a temperaturas moderadas.

Por lo que respecta al fenómeno de estabilización, si bien ha quedado patente que existen indicios de *pinning* tras el envejecimiento en martensita de las aleaciones estudiadas, éste sólo se produce claramente en el principio de la transformación inversa cuando el envejecimiento se ha producido en un estado microestructural en la que hay presencia de austenita. Cuando el tratamiento térmico se realiza en un estado “puramente martensítico” el desplazamiento de la transformación se realiza de manera bastante homogénea, es decir, como si únicamente hubiese una traslación en temperatura de la curva calorimétrica. Este hecho apunta a que las causas de la estabilización térmica de la martensita en las aleaciones estudiadas en este capítulo se debe a cambios mayormente estructurales y no a efectos de aparición de defectos en las interfases de las variantes de martensita que producen el anclaje o *pinning* de las mismas al retransformar.

Por otra parte, los efectos en el principio de la transformación que causa el envejecimiento, cuando éste se realiza en una mezcla de fases martensítica y austenítica, pueden explicarse mediante el *pinning* producido en las interfases austenita/martensita, pero no debe confundirse con el fenómeno de la estabilización homogénea, que es algo diferente. El *pinning* observado en este capítulo debe de estar relacionado con aparición de precipitados u otro tipo de defectos que permanecen después de la retransformación y posterior transformación, ya que sus efectos se pueden observar en posteriores ciclos térmicos realizados en las muestras envejecidas

Por lo que respecta a la comparación de la estabilización en el material fabricado convencionalmente y mediante el método de *melt-spinning*, las diferencias en el

procedimiento experimental y, especialmente, la obtención de unos resultados más dispersos en el caso del material *bulk*, dificulta este examen.

## Referencias

- [Abu88] Abu Arab A. and Ahlers M. *The stabilization of martensite in Cu-Zn-Al alloys*. Acta Metallurgica **36**, 2627-2638 (1988)
- [Ang95] Angst D .R., Thoma P. E. and Kao M. Y. *The effect of hafnium content on the transformation temperatures of  $Ni_{49}Ti_{51-x}Hf_x$  shape memory alloys*. Journal de Physique **IV-C8**, 747-752 (1995)
- [Cha95] Chandrasekaran M., Cesari E., Wolska J., Hurtado I., Stalmans R. and Dutkiewicz J. *Stabilization of martensite in copper based shape memory alloys*. Journal de Physique **IV-C2**, 143-152 (1995)
- [DeG85] De Graef M., Van Humbeeck J., Andrade M. and Delaey L. *The stabilization of step-quenched Copper-Zinc-Aluminium martensite. Part IV: changes in the microstructure*. Scripta Metallurgica **19**, 643-646 (1985)
- [Dua89] Duan X. and Stobbs W.M. *The inhibition of stabilization in Cu-Zn-Al martensite memory alloys*. Scripta Metallurgica **23**, 441-445 (1989)
- [Gar97] García J., Pons J. and Cesari E. *Effect of thermal cycling on the stabilization of martensite in step-quenched Cu-Zn-Al alloys*. Scripta Materialia **37**, 1783-1788 (1997)
- [Got89] Gotthardt R. and Stoiber J. *Transmission electron microscopy and mobility of interfaces, hysteresis and internal friction* en "The martensitic transformation in Science and Technology", E. Hornbogen and N. Jost eds., DGM Informationsgesellschaft, Oberursel- Alemania, 27-38 (1989)

- [Hsi98] Hsieh S.F. and Wu S.K. *A study on ternary Ti-rich TiNiZr shape memory alloys*. Materials Characterization **41**, 151-162 (1998)
- [Lan91] Landolt-Börsenstein New Series III/25: *Atomic Defects in Metals*, ed. Springer-Verlag, New York (1991)
- [Lar98] Larnicol M. *Thèse de Doctorat*, Université Paris XI Orsay (1998)
- [Lee90] Lee E.S. and Kim Y.G. *Composition dependence of ageing kinetics in some Cu-Zn-Al shape memory alloys*. Metallurgical Transactions **21A**, 1681-1688 (1990)
- [Liu99] Liu Y. *Mechanical stabilization of martensite due to cold deformation*. Materials Science and Engineering **A273-275**, 668-672 (1999)
- [Mar95] Marukawa K., Tsuchiya K. and Arai Y. *Short range ordering and stabilisation of the martensite phase in copper alloys*. Journal de Physique **IV-C8**, 841-846 (1995)
- [McC94] McCormick P.G. and Liu Y. *Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi. -II. Effect of transformation cycling*. Acta Metallurgica et Materialia **42**, 2407-2413 (1994)
- [Mul93] Mulder J.H., Maas J.H. and Beyer J. *Martensitic transformation and shape memory effects in Ti-Ni-Zr alloys*. Proceedings of ICOMAT-92 Monterey Institute for Advanced Studies, Monterey-California (USA), 869-874 (1993)
- [Pia93] Piao M., Otsuka K., Miyazaki S. and Horikawa H. *Mechanism of the As temperature increase by pre-deformation in thermoelastic alloys*. Materials Transactions JIM **34**, 919-929 (1993)



- [Pon95] Pons J., Jordan L., Morniroli J. P. and Portier R. *Study of dislocations generated by thermal cycling in Ni-Ti-Co shape memory alloys*. Journal de Physique **IV-C2**, 293-298 (1995)
- [Pot98] Potapov P.L., Shelyakov A.V., Gulyaev A.A., Svistunova E.L., Matveeva N.M. and Hodgson D. *Effect of Hf on the structure of Ni-Ti martensitic alloys*. Materials Letters **32**, 247-250 (1998)
- [Ren97] Ren X. and Otsuka K. *Origin of rubber-like behaviour in metal alloys*. Nature **389**, 579-582 (1997)
- [San99] Santamarta R., Seguí C., Pons J. and Cesari E. *Martensite stabilization in  $Ni_{50}Ti_{32.2}Hf_{17.7}$* . Scripta Materialia **41**, 867-872 (1999)
- [Sau95] Saule F. and Ahlers M. *Stability, stabilization and lattice parameters in Cu-Zn-Al martensites*. Acta Metallurgica et Materialia **43**, 2373-2384 (1995)
- [Seg95] Seguí C. *Mechanisms of martensite stabilization in CuAlNiMnB alloys*. Scripta Metallurgica et Materialia **32**, 565-570 (1995)
- [Sto90] Stoiber J., Van Humbeeck J. and Gotthardt R. *Hysteresis effects during martensitic transformation in Cu-Zn-Al studied by internal friction measurements*. Materials Science Forum **56-58**, 505-510 (1990)
- [Van84] Van Humbeeck J., Janssen J., Ngoie M. and Delaey L. *The stabilisation of step-quenched copper-zinc-aluminium martensite. Part I : The reverse transformation temperatures*. Scripta Metallurgica **18**, 893-898 (1984)
- [Van99] Van Humbeeck J. *High temperature shape memory alloys*. Transactions of the ASME **121**, 98-101 (1999)
- [WuS90] Wu S.K. and Lo Y.C. *The effects of thermal ageing on a  $Ti_{50}Ni_{10}Au_{40}$  alloy*. Materials Science Forum **56-58**, 619-624 (1990)

# 5.- ESTUDIO DEL EFECTO MEMORIA EN LAS CINTAS DE BASE Ni-Ti

## 1 Introducción

A lo largo de los capítulos anteriores se ha descrito la caracterización macroscópica de la transformación martensítica mediante calorimetría y su evolución después de diferentes tratamientos térmicos en términos del flujo de calor y las temperaturas asociadas a la transformación. Sin embargo, no se ha de olvidar que el verdadero interés de las aleaciones con memoria de forma es precisamente la posibilidad de utilizar sus propiedades peculiares (efecto memoria, pseudoelasticidad,...), que son las que les confieren un atractivo en cuanto a las aplicaciones prácticas se refiere. Por ello, en este capítulo se presenta la caracterización del efecto memoria y de algunas propiedades mecánicas de las cintas de base Ni-Ti fabricadas mediante *melt-spinning*. Esta técnica de elaboración resulta ser relativamente nueva, y hasta la fecha no se han realizado muchos trabajos donde se estudie el comportamiento mecánico de las cintas fabricadas mediante *melt-spinning*, lo que resulta imprescindible a la hora de valorar la potencial utilización de las mismas en, prácticamente, cualquier aplicación.

Hablar de propiedades mecánicas en general, resulta un concepto muy amplio que abarca muchas posibilidades, y hacer un estudio detallado de todas ellas supondría un trabajo extremadamente extenso. En este capítulo se ha tratado con relativa profundidad el estudio del efecto memoria de forma inducido térmicamente bajo un esfuerzo aplicado mediante el ciclado termomecánico. Este método es utilizado comúnmente para comprobar el efecto memoria de forma simple o inducir el doble efecto memoria de forma de una manera sencilla y relativamente rápida. Este tipo de experimentos se han realizado con relativa frecuencia en materiales fabricados convencionalmente, por lo que su aplicación a las cintas fabricadas mediante *melt-*

*spinning* puede permitir una comparativa de la funcionalidad del efecto memoria de forma de estas cintas con los materiales convencionales y hacer un balance de la posible conveniencia o utilidad de estas aleaciones en potenciales aplicaciones.

Del mismo modo, hablar de caracterización de materiales con memoria de forma y no mencionar ningún aspecto mecánico de los mismos resulta un tanto insuficiente. Por ello, estos experimentos de caracterización de propiedades mecánicas se han llevado a cabo en las cintas del capítulo 3 de este trabajo o, en su defecto, en cintas con composiciones nominales y comportamiento calorimétrico similar, con la finalidad de completar la caracterización de las mismas.

## 2 Procedimiento experimental

En este capítulo se han utilizado cintas como las que fueron sometidas a los experimentos descritos en el capítulo 3 (excepto el NiTi, que tiene la misma composición nominal y la forma del pico calorimétrico muy parecido, aunque desplazado unos 15-20 grados a temperaturas menores). En la tabla 1 se recuerdan las composiciones y se detallan los parámetros conocidos de las cintas:

**Tabla 1.** Composición, parámetros de *melt spinning* y grosor de las cintas de las aleaciones estudiadas.

Aleación	NiTi	Ni <sub>45</sub> Ti <sub>50</sub> Cu <sub>5</sub>	Ni <sub>25</sub> Ti <sub>50</sub> Cu <sub>25</sub>	Ni <sub>50</sub> Ti <sub>32</sub> Hf <sub>18</sub>
Comp. medida (% at.)	Ni <sub>46.8</sub> Ti <sub>53.2</sub>	Ni <sub>45</sub> Ti <sub>49.5</sub> Cu <sub>5.5</sub>	Ni <sub>25.1</sub> Ti <sub>48.8</sub> Cu <sub>26.2</sub>	Ni <sub>51.1</sub> Ti <sub>30.5</sub> Hf <sub>18</sub>
Temp.. fundición (°C)	1465	1430	1350	1360
Velocidad rueda (m/s)	19	19	23	19
Presión de eyección (hPa)	220	200	200	200
Grosor (μm)	40 ± 5	41 ± 5	35 ± 5	35 ± 3

Fragmentos de alrededor de 3 cm se han colocado en las mordazas del aparato de ciclado termomecánico descrito en el capítulo 2, con lo que la longitud efectiva de las cintas es de unos 2 cm aproximadamente. La secuencia de experimentos se ha llevado a cabo incrementando el esfuerzo externo y realizando varios ciclos para cada uno de los valores de tensión aplicada. Después de una serie creciente de 5 ó 6 esfuerzos diferentes se ha vuelto a los esfuerzos mínimos para mantener el alineamiento de la cinta para

comprobar el efecto doble memoria de forma y posteriormente se ha seguido aumentando el esfuerzo desde el punto donde se hicieron los últimos ciclos antes de chequear el doble memoria. La utilización de “fundas” de aluminio en las zonas de las muestras que están en contacto con las mordazas mejora los resultados de cara a la ruptura de la muestra sin alterar, dentro de lo perceptible, los registros de los ciclos térmicos realizados bajo tensión. Los calentamientos y enfriamientos se han hecho a un ritmo aproximado de 5 y 1 °C/min respectivamente, aunque estos valores no son controlables completamente ya que dependen esencialmente del tipo de fluido empleado en el baño termostático así como del rango de temperaturas de barrido.

En las gráficas correspondientes a los experimentos de ciclado termomecánico que se presentarán en esta memoria no se han corregido los efectos de la dilatación térmica a los que está sometida la muestra, así como tampoco los problemas del sistema experimental que se comentarán más tarde.

Las muestras que se han utilizado en la máquina de ensayos mecánicos tienen una longitud efectiva entre mordazas alrededor de los 4-5 cm, ya que longitudes más pequeñas no permiten introducir el extensómetro digital entre las mordazas. Las deformaciones se han medido con este aparato, aunque también queda registrada la diferencia de elongación medida por los travesaños del equipo. Habitualmente el control del ensayo se hace sobre la deformación sufrida por la muestra y se van realizando ciclos de carga y descarga aumentando progresivamente la deformación máxima. En algunos experimentos se ha usado la cámara de temperatura a temperaturas entre 45 y 50 °C. El hecho de utilizar papel de aluminio en las zonas en contacto con las mordazas del equipo experimental, no ofrece ningún cambio específico en los resultados obtenidos, aparte de mejorar sustancialmente la resistencia a la fractura de las muestras producida por las propias mordazas.

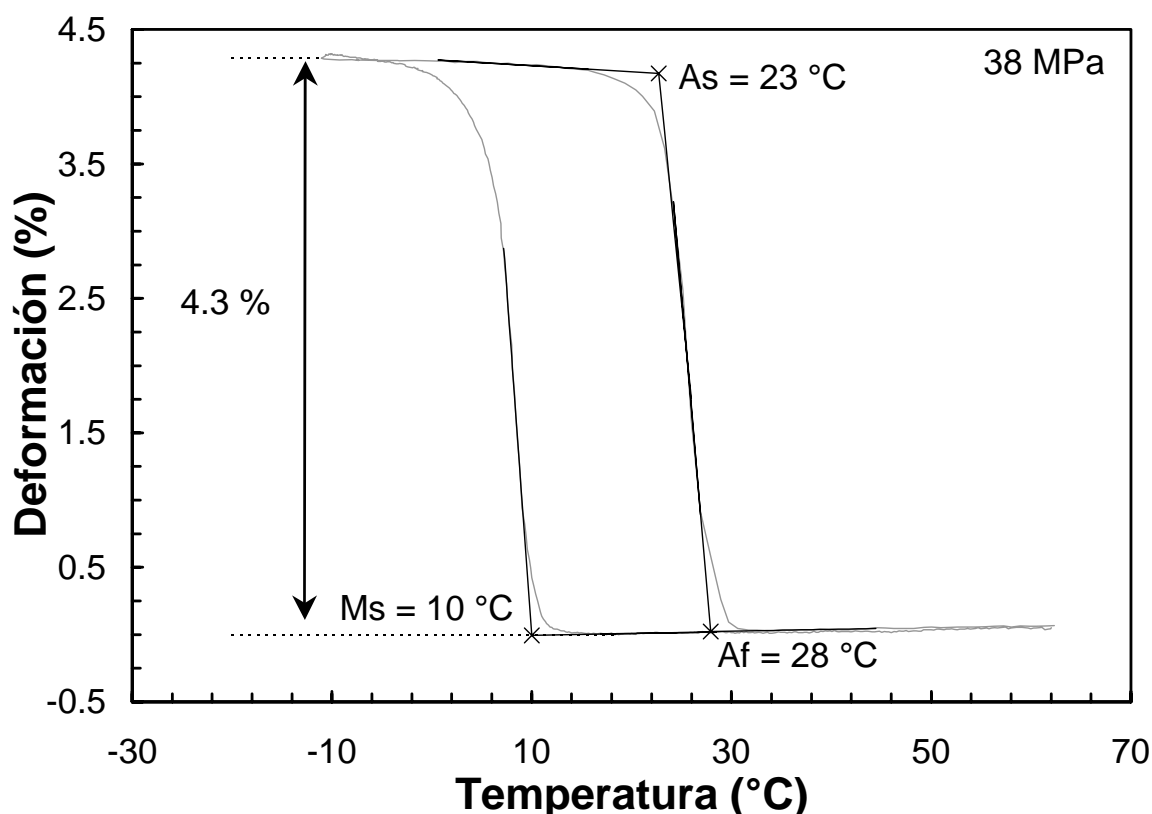
### **3 Resultados y discusión**

Antes de comenzar a hablar de cada uno de los comportamientos particulares de las cintas estudiadas, resulta conveniente explicar qué tipo de registros se obtienen por

ciclado termomecánico de las cintas fabricadas mediante *melt-spinning* en una configuración experimental como la empleada en nuestros experimentos, así como mostrar cuál es el tratamiento de los datos a los que se han sometido los registros para obtener los valores que se presentarán posteriormente. Habitualmente, cada vez que se cambia el esfuerzo exterior, se realizan varios ciclos térmicos y, aunque la reproducibilidad de los mismos es razonable, puede haber diferencias visibles. Por regla general, se hacen los cálculos para sólo uno de los ciclos realizados, el cual se selecciona de entre los posibles.

En la figura 1 se muestra un registro de la variación de longitud que experimenta la cinta con un 5 % at. de cobre mientras se realiza un ciclado térmico entre  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $62\text{ }^{\circ}\text{C}$  con un esfuerzo exterior de 38 MPa. En la figura se encuentran señalados los criterios seguidos para obtener la elongación total asociada a la transformación y las temperaturas de la transformación empleadas mayormente en nuestro estudio ( $M_s$ ,  $A_s$ , y en algunos casos  $A_f$ ).

Para hallar estas temperaturas se han escogido los tramos lineales largos cercanos al principio de la transformación y retransformación, respectivamente, prolongándolos hasta el punto de corte con los respectivos tramos “horizontales”, cuyo valor en el eje de abscisas se toma como la temperatura deseada (lo que comúnmente se conoce como método de las tangentes). Aunque en realidad esto no es el valor exacto de  $M_s$  o  $A_s$ , sí que nos servirá como referencia para poder estudiar la evolución de las temperaturas de la transformación en función del esfuerzo aplicado, y a lo largo del capítulo se hará referencia a las mismas como  $M_s$  y  $A_s$ . En algunas de las ocasiones también se ha encontrado interesante calcular de la misma manera la temperatura del final de la transformación inversa, que llamaremos y utilizaremos como  $A_f$ . El valor de las temperaturas no es significativo hasta las décimas de grado, aunque éstas se hayan utilizado para posteriores cálculos. La reproducibilidad de las mismas se ha comprobado realizando los cálculos para ciclos consecutivos, obteniendo sólo ocasionalmente, y en casos singulares, diferencias por encima de  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cuando se desmonta la cinta, se coloca otra nueva o se repite el esfuerzo después de varias series intermedias, las diferencias suelen ser mayores y pueden alcanzar  $1\text{ ó }2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 1.** Ejemplo de un registro de la deformación experimentada por una muestra de Ni<sub>45</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>5</sub> durante un ciclado térmico realizado con 38 MPa de esfuerzo externo. En la representación se indica cómo se calculan las temperaturas de transformación por el método de las tangentes así como el cálculo de la deformación.

Por lo que respecta a la deformación total en cada uno de los esfuerzos, se ha tomado como la diferencia existente entre el valor de la elongación en  $M_s$  y al inicio de la transformación inversa (figura 1), con la finalidad de evitar las desviaciones producidas por el equipo experimental a temperaturas bajas, las cuales se explican con más detalle posteriormente. Este valor es bastante reproducible entre los ciclos de la misma serie, existiendo leves diferencias que habitualmente no superan el 0.1 % en valores de la deformación. La reproducibilidad también es peor en esta magnitud cuando se desmonta y monta una muestra o cuando se coloca otra nueva, pero siempre se han obtenido valores con variaciones menores del 0.5 %, también en valores de la deformación.

Este método de calcular la deformación no tiene en cuenta la deformación residual que a menudo se observa al completar los ciclos termomecánicos. Esta deformación no recuperable es del orden del 0.1 ó 0.2 % para la mayoría de los ciclos

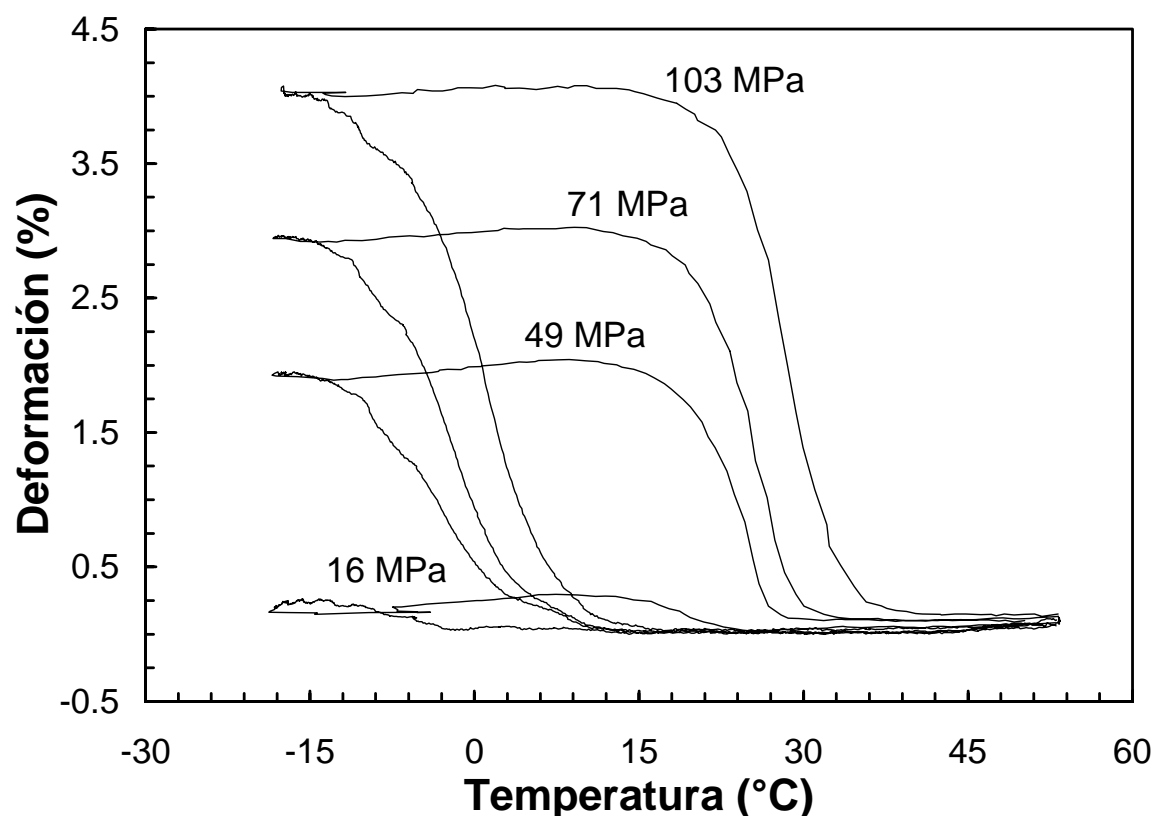
realizados con esfuerzos intermedios, aunque en ocasiones puede llegar a alcanzar valores mayores, del orden del 0.4 %, cuando los esfuerzos externos son más grandes. En realidad sólo una parte de esta deformación puede atribuirse a un efecto real en la muestra en la que se incluiría la deformación plástica. Otra parte importante de este efecto se podría deber a la existencia de gradientes de temperatura del sistema que provocan retardos en el proceso de alcanzar una situación de equilibrio, lo que se traduce en un retraso en alcanzar la situación inicial. También parte de esta diferencia podría atribuirse, en ocasiones, a pequeños desplazamientos de la posición de equilibrio del sensor cuando se realiza manualmente el cambio de temperatura de consigna para comenzar los calentamientos/enfriamientos y al “juego” mecánico del sistema.

### 3.1 $Ni_{50}Ti_{50}$

Como se pudo ver previamente en el capítulo 3, esta aleación presenta una doble transformación durante el enfriamiento (de austenita a fase R y de fase R a martensita) mientras que sólo experimenta una retransformación simple en el calentamiento (de martensita a austenita). En el ciclado termomecánico la inducción de la transformación se hace térmicamente (al igual que en el calorímetro), y siempre que el esfuerzo sea suficientemente bajo, la secuencia de transformación en el ciclado termomecánico no se verá alterada y será la misma que en el calorímetro, por lo que cabe esperar la observación de una doble transformación directa y una retransformación simple en la realización de este tipo de experimentos.

En la figura 2, en la cual se muestra una selección de registros a diferentes esfuerzos, se puede apreciar cómo la fase R se manifiesta de manera espontánea incluso en los primeros ciclos térmicos bajo tensión a los que se somete la muestra, como ya se había observado en los experimentos de calorimetría (sin esfuerzo alguno). La fracción de la deformación total que experimenta la muestra como consecuencia de la transformación de austenita a fase R supone una contribución relativamente pequeña. Esto es debido a que la deformación de la red asociada a la transformación de la fase R es muy pequeña en comparación con los valores que se dan para la segunda parte de la transformación (no mayor del 0.8 %, aproximadamente [Miy86, Miy88]). Por otra parte también es posible advertir que a la máxima tensión aplicada (103 MPa), no se puede

distinguir con claridad la fase R, aunque sí se puede ver que el comienzo de la transformación no es abrupto y existe una especie de transición larga entre la austenita y la martensita, lo que hace intuir que la fase R aún no ha desaparecido del todo. Este hecho hace que no sea posible calcular con los mismos criterios la temperatura  $R_s$  y la deformación asociada a esta fase. Más adelante se hará más hincapié en este punto.



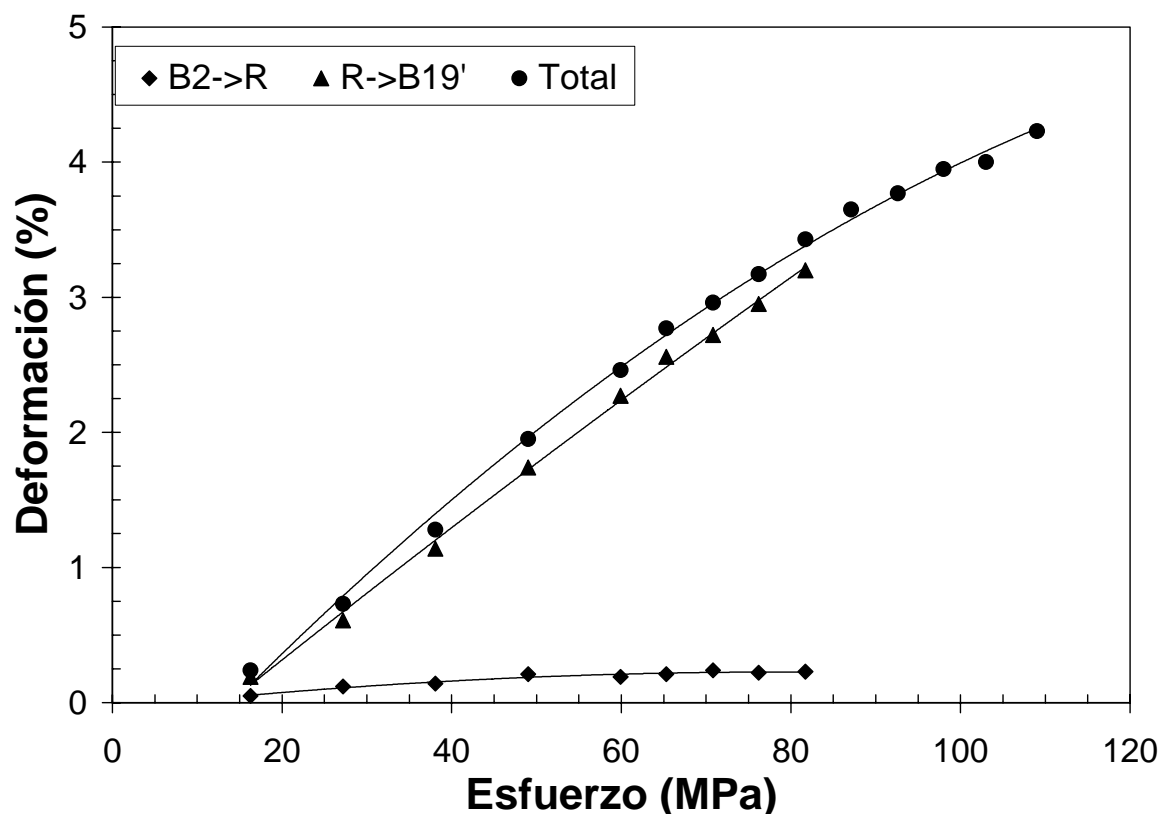
**Figura 2.** Selección de ciclados térmicos realizados a esfuerzos crecientes en la cinta equiatómica.

Observando la figura 2 también es posible percatarse que el aumento progresivo de la carga que se realiza, y por tanto del esfuerzo aplicado a la cinta, conlleva un incremento de la elongación asociado a la transformación, recuperable casi totalmente durante el proceso de la retransformación, especialmente a esfuerzos bajos (aunque es difícil estimar de manera precisa la deformación residual puede considerarse que su valor se sitúa cerca del 0.1 %, como se ha mencionado anteriormente). Cabe destacar, que así como el valor de la deformación asociada a cada parte de la transformación es diferente (austenita  $\rightarrow$  fase R y fase R  $\rightarrow$  martensita), tampoco es igual el ritmo de crecimiento de la deformación producida en cada una de las partes de la secuencia de la



transformación a medida que aumentamos el esfuerzo. Este comportamiento se puede distinguir mejor en la figura 3, la cual representa los puntos de la elongación (eje de ordenadas) obtenida la primera vez que se aplica una determinada tensión (representada en el eje de abscisas). En la figura es posible observar que la elongación correspondiente a la fase R es mucho más pequeña que la asociada a la segunda parte de la secuencia de transformación ( $R \rightarrow B19'$ ), así como también es posible apreciar que la elongación en esta parte crece a un ritmo notablemente superior a la transformación  $B2 \rightarrow R$ . También en la figura 3 es posible observar que a partir de un determinado esfuerzo (alrededor de los 50 MPa), la deformación producida a causa de la fase R en el ciclado no varía significativamente, llegando a lo que podríamos llamar punto de saturación. La segunda parte de la transformación no experimenta este fenómeno de saturación en el crecimiento de la elongación al aumentar el esfuerzo externo aplicado, al menos hasta los esfuerzos alcanzados antes de la ruptura de las muestras con las que se han realizado los experimentos ( $\sim 110$  MPa). Las deformaciones máximas posibles - en tensión- en policristales de NiTi para la transformación  $B2 \rightarrow B19'$ , obtenidas mediante simulación del material como "promedio" de diferentes orientaciones, se sitúan entre 8.6 y 5.7 % (dependiendo del modelo utilizado para calcular la dependencia con la orientación de las deformaciones asociadas a la transformación) [Sit00]. Hay que destacar que en este modelo no se consideran las interacciones entre granos ni otras posibles distribuciones complejas de esfuerzos (relacionadas con el tamaño de grano, efecto de precipitados, "work hardening", etc.), con lo cual los valores citados deben considerarse como una cota superior. Los correspondientes valores experimentales para las deformaciones recuperables (Ni-Ti en diferentes composiciones cercanas a la equiatómica) se sitúan entre el 5 y 6 % en la mayoría de los casos (ver por ejemplo el resumen de valores en [Bha96]). Para la transformación  $B2 \rightarrow R$  los valores son mucho menores como ya se ha dicho, normalmente inferiores al 0.8 % [Miy86, Sta88], debido a la menor deformación asociada a la transformación (la elongación es del 0.94 % según [111], un orden de magnitud menor que para el valor máximo de  $B19'$  [Sab98]). Además, es importante recordar que las deformaciones recuperables en un policristal dependen no sólo de la textura del mismo y de la deformación asociada a la transformación martensítica que tiene lugar, sino también del cambio de simetría en dicha transformación. Un mayor cambio en la simetría (como es el caso de  $B2 (R) \rightarrow B19'$  respecto a  $B2 \rightarrow R$ ) permite un mayor número de posibilidades de acomodación de las

variantes y de deformación "cooperativa" en los diferentes granos; es esencial para el efecto memoria que la reorientación sea posible a esfuerzos mucho menores que los que inician la deformación plástica [Sab81, Bha96]. Los valores totales de deformación recuperable (superiores al 4 %) obtenidos en las cintas equiatómicas pueden considerarse buenos si se tiene en cuenta la limitación impuesta en el esfuerzo aplicado por la fragilidad de las mismas.

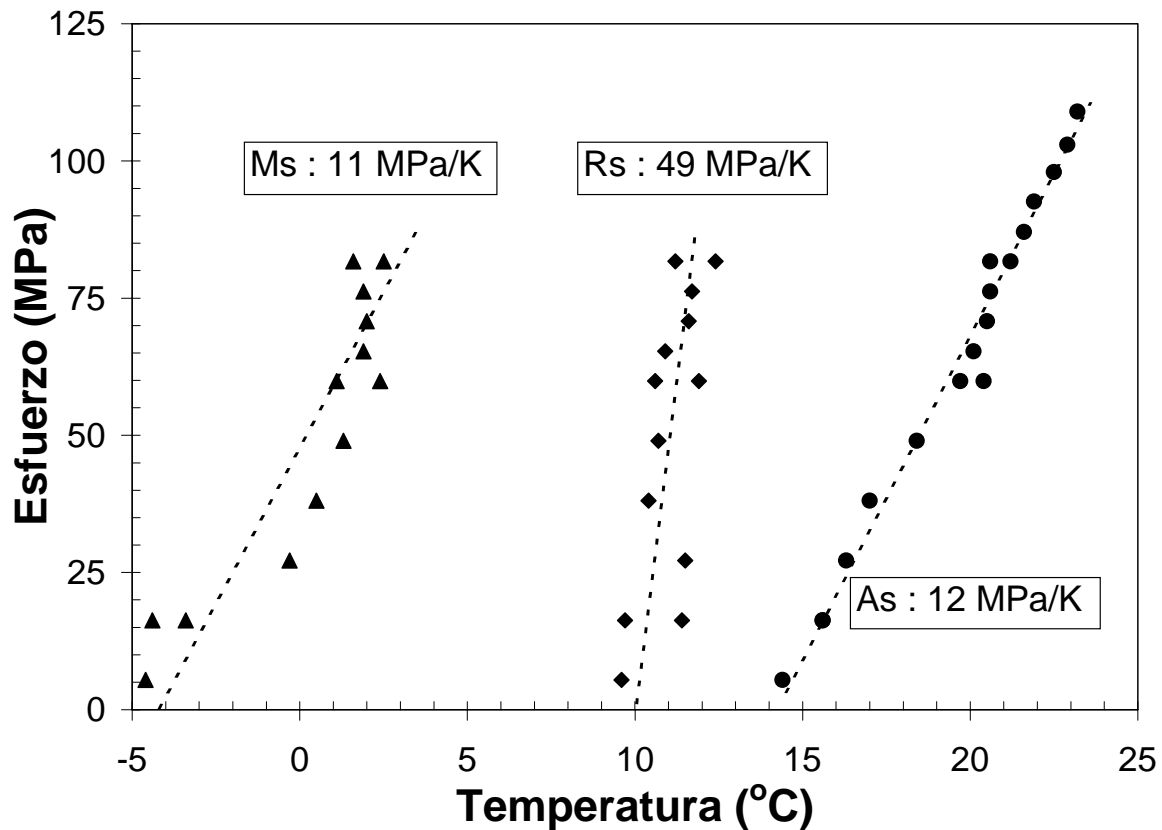


**Figura 3.** Representación de la deformación máxima conseguida (sin descontar la deformación residual) en el  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$  para cada valor del esfuerzo la primera vez que se llega a éste. Las contribuciones debidas a la fase R y a la martensita B19' se han evaluado independientemente mientras los registros del ciclado termomecánico han permitido separarlas. Los ajustes representados son polinomios de segundo grado que se presentan como ayuda visual.

Precisamente, la fragilidad de las muestras queda patente en los esfuerzos de ruptura relativamente bajos que se obtienen en el ciclado termomecánico. Asimismo también se encuentran valores notablemente diferentes entre muestras distintas escogidas de la misma cinta, lo que pone de manifiesto que las inhomogeneidades en el grosor de la misma, puede ser determinante en este aspecto mecánico de las cintas. Los valores del esfuerzo de ruptura (frágil en todos los casos) varían entre 93 y 109 MPa,

siendo éstos alrededor de la mitad cuando no tienen una protección de aluminio en la zona de las mordazas. Cabe mencionar que no siempre el esfuerzo de ruptura resulta ser el esfuerzo máximo aplicado a la cinta; en ocasiones se ha alcanzado éste en una serie anterior de ciclos termomecánicos con esfuerzos crecientes, y al volver a realizar otra serie comenzando desde esfuerzos menores, la cinta se rompe antes de alcanzar el esfuerzo máximo conseguido con anterioridad. Este hecho pone de manifiesto que en los puntos más delgados de la muestra, que finalmente son los que determinan las condiciones de ruptura del material, están sometidos a efectos de fatiga. También podría ser un problema de la propagación y crecimiento de microfisuras que aparecerían al ciclar bajo esfuerzos grandes.

Como ya se había mencionado con anterioridad, es posible observar en los registros obtenidos para esfuerzos importantes (como en el caso de 103 MPa de la figura 2) que la primera parte de la transformación (correspondiente a  $B2 \rightarrow R$ ) se hace cada vez más difícil de separar del resto de la transformación, al menos con la resolución que nos ofrece el equipo experimental, dando la sensación que desaparece. En estos registros la secuencia de transformación directa parece simplificarse a lo que sería una secuencia en un solo paso: austenita ( $B2$ )  $\rightarrow$  martensita ( $B19'$ ). Es conocido desde hace tiempo que si se aplica un esfuerzo externo, las temperaturas de la transformación martensítica inducida térmicamente varían de manera proporcional al mencionado esfuerzo. Así, si la tensión/compresión aplicada es mayor, la transformación tiene lugar a temperaturas más elevadas, como indica la ecuación tipo Clausius-Clapeyron (ecuación 10 del capítulo 1). Representando el esfuerzo aplicado en el ciclado en función de las temperaturas de transformación experimentadas por el material (figura 4), observaremos que esta relación es aproximadamente lineal, especialmente para  $R_s$  y  $A_s$  (para  $M_s$  el hecho de tener la transformación  $R$  tan cercana en temperatura hace que el método de las tangentes esté sometido a oscilaciones que afectan al cálculo de la temperatura de inicio de la transformación). La linealidad de las gráficas esfuerzo-temperatura es una aproximación razonablemente correcta para esfuerzos no muy altos, en los que toda, o prácticamente toda la deformación es mecánicamente reversible. En el rango de esfuerzos aplicados en los experimentos de esta sección no se ha detectado una desviación de dicha linealidad.



**Figura 4.** Representación de las parejas de puntos (temperaturas de transformación, esfuerzo externo aplicado) correspondientes al NiTi, la cual pone de manifiesto su dependencia lineal basada en la ecuación Clausius-Clapeyron. También se encuentran representadas las regresiones lineales y el valor de las pendientes de las mismas, correspondientes al cociente  $d\sigma/dT$  de Clausius-Clapeyron.

El cálculo de la pendiente para estas series de datos (la pendiente de la ecuación de la recta señalada en la figura para cada una de las tres series de datos), que no es más que el valor experimental de  $d\sigma/dT$  expresada en MPa/K en la ecuación de Clausius-Clapeyron, nos permite cuantificar cuánto se mueve la transformación en temperatura, y en particular, cuánto lo hace en cada parte de la transformación. Queda de manifiesto que la variación de las temperaturas de transformación en función del esfuerzo externo aplicado ( $d\sigma/dT$ ) tiene valores diferentes para las dos partes de la secuencia de la transformación (B2 → R y R → B19'). En particular, el valor para la transformación B2 → R es notablemente más alto que el correspondiente a la parte de la secuencia R → B19'. Si se comparan los valores de estas pendientes con las referencias de otros autores (15.6, 5.6 y 6.4 MPa/K para las transformaciones B2 → R, R → M y M → B2, respectivamente [Sta88]) o 5.3 MPa/K para la simulación de policristales con transformación B2 → B19' [Sit00], queda claro que los valores encontrados en el caso

estudiado son significativamente mayores (49, 11 y 12 MPa/K). Características específicas de la cinta, como su policristalinidad con tamaño de grano pequeño, y una posible fuerte texturación en alguna dirección preferencial pueden jugar un papel importante en esta discrepancia de las pendientes. En particular, valores como la deformación máxima o la pendiente  $d\sigma/dT$  pueden llegar a cambiar considerablemente si el material tiene una textura muy marcada. En este último sentido, si la orientación preferencial de los cristales está en el sentido que no favorece una gran elongación durante la transformación (como ya se ha mencionado que pasa en este material) de forma que la deformación “efectiva” asociada a la transformación es menor, el cociente  $d\sigma/dT$  de la ecuación Clausius-Clapeyron se ve incrementado, como se puede deducir de la misma ecuación. La comparación relativa de las pendientes de ambas transformaciones obtenidas en este trabajo son más parecidas a las consignadas en [Sta88] para alambres de Ni-Ti. Por una parte el valor de  $d\sigma/dT$  significativamente más grande para la fase R que para los otros dos valores calculados, queda igualmente reflejado en nuestros datos, con proporciones relativas similares. La explicación inmediata de esta pendiente claramente superior para la fase R puede encontrarse, de nuevo, en la ecuación Clausius-Clapeyron, ya que la deformación de la transformación  $B2 \rightarrow R$  es mucho más pequeña que la de  $R \rightarrow B19'$ , mientras que la relación en el cambio de entalpía no es tan diferente como en el caso de la deformación.

Para ilustrar la relación que existe entre la deformación producida y el valor de la pendiente, se calculará a continuación una estimación de  $d\sigma/dT$  a partir de los datos experimentales obtenidos en el ciclado termomecánico de la cinta equiatómica. En primer lugar, recordamos la ecuación tipo Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d\sigma^{p \rightarrow m}}{dT} = -\frac{\rho \Delta S}{\varepsilon} \quad (1)$$

o en una versión típica cuando se aplica a las transformaciones termoelásticas (la forma en la que se presentó en la ecuación 10 del capítulo 1 de esta memoria):

$$\frac{d\sigma^{p \rightarrow m}}{dT} = -\frac{\rho \Delta H}{\varepsilon T_0} \quad (2)$$

La densidad se ha estimado mediante el peso atómico de cada uno de los elementos en la celda de B2 dividido por el volumen de la misma (a partir de los parámetros de red hallados en el capítulo 3); para la deformación se ha estimado la máxima deformación recuperable que se ha obtenido mediante el ciclado termomecánico (es decir la máxima deformación obtenida menos un valor estimado de la deformación residual) y la entropía se ha calculado mediante la integral del área del pico calorimétrico (representado respecto el tiempo) dividido en cada punto de la integral numérica por la temperatura. También se ha considerado interesante hacer el cálculo con ambas formas de la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 1 y 2), con lo que se ha estimado  $T_0$  como:

$$T_0 = \frac{Ms + Af}{2} \quad (3)$$

cuando se dispone de las transformaciones directa e inversa. En el caso particular de la cinta equiatómica, donde la secuencia de transformación de las transformaciones directa e inversa son diferentes, se ha estimado  $T_0 \sim R_s$ ,  $T_0 \sim M_s$  y  $T_0 \sim A_f$  para las transformaciones  $B2 \rightarrow R$ ,  $R \rightarrow B19'$  y  $B19' \rightarrow B2$  respectivamente (en el último caso con el correspondiente cambio de signo en las ecuaciones 1 y 2). Asimismo, la entalpía se ha estimado del mismo modo que la entropía aunque sin dividir por la temperatura. Con estos valores se ha construido la tabla 1:

**Tabla 2.** Valores de las pendientes  $d\sigma/dT$  de la ecuación Clausius-Clapeyron experimentales y calculadas, así como las magnitudes necesarias para su cálculo para la cinta de NiTi.  $(d\sigma/dT)_1$  ha sido calculada mediante  $\Delta S$  y  $(d\sigma/dT)_2$  mediante  $\Delta H/T_0$ .

Transformación	$\Delta S$ (J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_0$ (K)	$\varepsilon$	$(d\sigma/dT)_1$ (MPa·K <sup>-1</sup> )	$(d\sigma/dT)_2$ (MPa·K <sup>-1</sup> )	$(d\sigma/dT)_{\text{exp}}$ (MPa·K <sup>-1</sup> )
B2 $\rightarrow$ R	$\approx -0.02$	$\approx -4.5$	$\approx 291$	0.002	65	50	49
R $\rightarrow$ B19'	$\approx -0.05$	$\approx -16.1$	$\approx 273$	0.038	8.6	10.1	11
B19' $\rightarrow$ B2	0.070	20.6	$\approx 309$	0.040	11.4	10.8	12

donde la densidad  $\rho$  considerada para el NiTi es de 6.5 g·cm<sup>-3</sup>, que es el mismo valor que aparece en algunas referencias [Lar98, Liu99].

En los resultados presentados en la tabla 2 puede verse un ajuste razonablemente bueno para las pendientes, teniendo en cuenta que la estimación de los cambios de entalpía y entropía para la transformación B2  $\rightarrow$  R se ha hecho de manera bastante

aproximada ya que los picos calorimétricos de la fase R y la martensita monoclínica se solapan ligeramente, de manera análoga a lo que pasaba con la cinta equiatómica del capítulo 3. También son aproximados los cambios de entalpía y entropía para la transformación  $R \rightarrow B19'$ , que debido a problemas con la línea de base del calorímetro a temperaturas bajas se ha considerado más fiable calcularlas como las diferencias de las obtenidas en la retransformación y las estimadas para la  $B2 \rightarrow R$ . Con estos datos se muestra la relación de la deformación y la pendiente  $d\sigma/dT$  ya mencionada previamente.

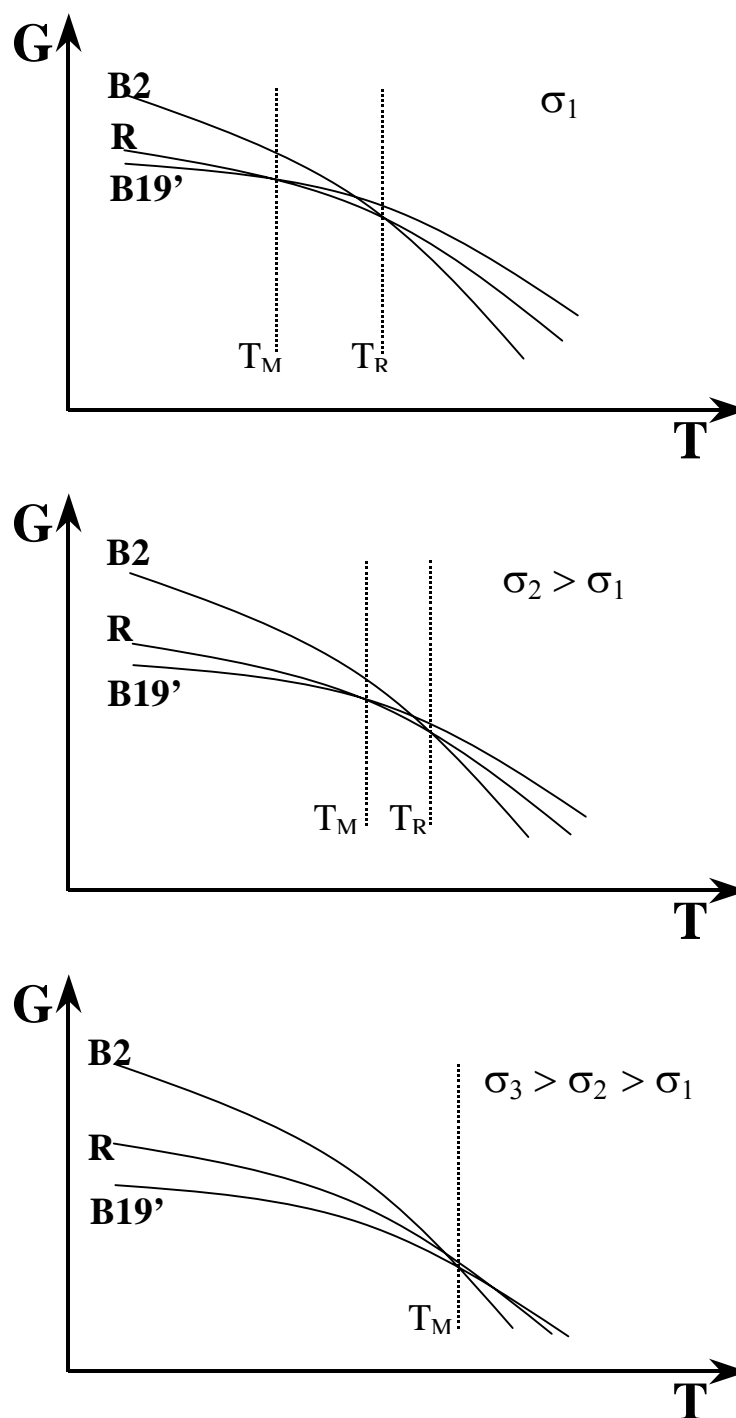
Como se ha visto anteriormente, el valor de la pendiente  $d\sigma/dT$  en la ecuación tipo Clausius-Clapeyron es significativamente mayor para la transformación  $B2 \rightarrow R$  que para la  $R \rightarrow B19'$ . Físicamente esto significa que al aumentar el esfuerzo externo revierte en un menor desplazamiento de las temperaturas de transformación, lo que es equivalente a afirmar que la fase R se ve afectada en menor medida por la aplicación de esfuerzo externo. Sin embargo esto también tiene una consecuencia inmediata adicional. Como en la transformación de la cinta equiatómica el valor de la pendiente es mayor en la parte de la secuencia correspondiente al cambio de fase  $B2 \rightarrow R$ , que es la que está a temperaturas más altas, el aumento del esfuerzo acercará las dos transformaciones hasta un punto en que no habría separación en temperatura entre ellas. Al llegar a ese punto podría darse el hecho de que la transformación  $B2 \rightarrow R$  llegase a desaparecer y la transformación pasase a ser directa de B2 a B19'. Los valores del esfuerzo y temperatura de este punto en el que se cruzan las pendientes de la ecuación de Clausius-Clapeyron pueden estimarse mediante la prolongación de ambas pendientes hasta su cruce; en el caso de la cinta estudiada esa aproximación nos da unos valores de 14 °C y 210 MPa (15 °C y 250 MPa en caso de que se corrija el punto de corte de los ajustes para que coincidan con las temperaturas de transformación observados en el DSC). Esos valores son notablemente más altos de los que se han podido alcanzar en los experimentos realizados antes de la fractura del material, sin embargo en los registros obtenidos es posible observar la eliminación de las diferencias entre ambas partes de la secuencia de transformación (como el ejemplo de 103 MPa en la figura 2). Se ha de resaltar que, probablemente, en estos registros la fase R no se puede observar por un problema de resolución experimental, más que por la inhibición de la transformación, efecto para el que se necesitarían esfuerzos aún mayores como se desprende de la estimación realizada a partir de las pendientes obtenidas experimentalmente. Por otra

parte, en [Nam901] a 100 MPa tampoco observan separadamente la transformación a fase R.

La explicación desde el punto de vista energético es que el esfuerzo exterior hace variar la energía libre de Gibbs de manera diferente en cada una de las fases, provocando que a determinadas temperaturas la estabilidad relativa de las fases pueda verse alterada con el esfuerzo. Al ser la pendiente  $d\sigma/dT$  de la parte correspondiente a  $B2 \rightarrow R$  más elevada, significa que el movimiento relativo de la energía libre de ambas fases con el esfuerzo aplicado y su efecto sobre la temperatura de transformación ( $T_R$ ) es menor que el correspondiente al movimiento relativo de las energías de Gibbs de las fases B2 y B19'. Si aumentamos considerablemente el esfuerzo, la representación de la energía de Gibbs de la fase B19' puede desplazarse de forma que la transformación tenga lugar directamente de B2 a B19' a  $T_M$ . Se ha intentado hacer una secuencia gráfica en la figura 5, con la finalidad de clarificar esta explicación. En ausencia de esfuerzo exterior la secuencia “natural” de transformación tiene lugar según el orden de la deformación de transformación creciente [Ren01]. La diferencia en los valores de  $d\sigma/dT$  indica la mayor o menor influencia del esfuerzo en el desplazamiento relativo de las curvas de energía libre, como se describe en la figura 5. En el caso del NiTi es relativamente fácil alterar la secuencia “natural” de transformación, debido a los valores notablemente diferentes de  $d\sigma/dT$  para  $B2 \rightarrow R$  y  $R \rightarrow B19'$ .

Uno de los atractivos que presenta el ciclado termomecánico es que es un método fácil y sencillo para inducir el efecto doble memoria de forma. Para comprobar esta propiedad en las cintas fabricadas mediante *melt-spinning*, y utilizando el dispositivo con el que se realiza el ciclado, es necesario colocar un peso pequeño para poder mantener la verticalidad de la cinta. El hecho de que la transformación martensítica esté asociada con una deformación del material (no siempre en el eje longitudinal de la cinta), y el diseño del propio dispositivo experimental, nos obliga a tener que realizar estas medidas bajo algún esfuerzo aplicado. Aunque en la práctica esto sea una medida aceptable del fenómeno de doble memoria, y en este trabajo se denominará como tal, hablando en términos puristas no sería totalmente correcto ya que no debería haber ninguna ayuda externa en forma de tensión. Como es obvio, cuanto menor sea la carga



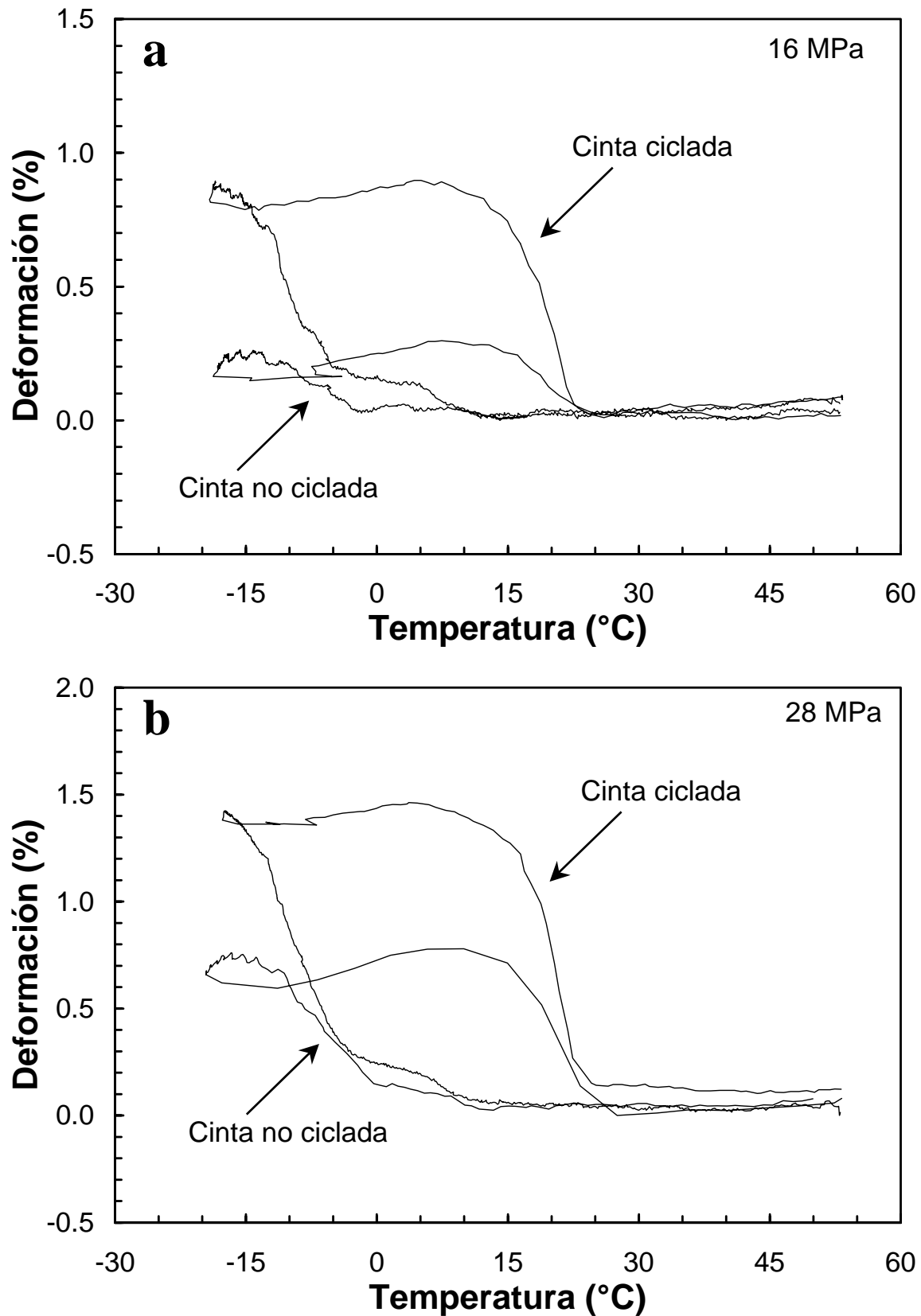


**Figura 5.** Esquema representativo de cómo varía la energía libre del sistema en función del esfuerzo externo aplicado. En la gráfica queda de manifiesto el mecanismo por el cual desaparece la fase R en el sistema binario Ni-Ti al incrementar la tensión externa.

aplicada, la comprobación del efecto doble memoria de forma se acercará más a la situación ideal. Esta comprobación puede observarse en la figura 6.a, en la que se aprecian los registros del ciclado termomecánico a 16 MPa cuando se alcanzó por primera vez este esfuerzo (la cinta sólo tenía un ciclo previo a 5 MPa) y tras

aproximadamente 50 ciclos realizados entre 5 y 103 MPa. Cuantitativamente la deformación correspondiente a la fase R aumentó de un  $\approx 0.05$  % a un 0.2 %, mientras que la deformación asociada a la martensita B19' lo hizo de un 0.2 % a un 0.7 %. En la figura 6.b también aparecen dos registros similares realizados a 28 MPa cuando la cinta sólo tenía un ciclo a 5 MPa y otro a 16 MPa y tras más de 50 ciclos entre 5 y 103 MPa. En este caso la elongación debida a la primera parte de la secuencia de la transformación pasa de 0.1 % a 0.2 %, mientras que la correspondiente a la segunda parte pasa de 0.6 % a 1.2 %. Tras el análisis de la figura 6 se desprende claramente que la cinta equiatómica, tras un entrenamiento previo mediante ciclado termomecánico, puede mostrar el efecto doble memoria de forma. Resulta difícil poder comparar esos datos con otros equivalentes realizados en aleaciones fabricadas convencionalmente, ya que el proceso de entrenamiento no se ha producido siempre a un mismo esfuerzo, como es habitual. Lo que se ha realizado en este caso es aprovechar los ciclos térmicos bajo carga que se habían realizado para estudiar el efecto memoria simple en las cintas fabricadas mediante *melt-spinning*. Del análisis de la figura 6 es posible observar que el grado de doble memoria, medido como fracción de la transformación total recuperable en el ciclado térmico (efecto memoria simple), inducido en el material es mayor para la fase R que para la martensita B19', como se deduce de los resultados obtenidos para los dos esfuerzos representados. También se puede observar que incluso a 28 MPa es posible detectar los efectos del ciclado previo, aunque si se ha de cuantificar el efecto memoria resultaría más adecuado escoger la figura 6.a donde se ve que la diferencia de elongación entre los ciclos realizados tras un proceso de entrenamiento es hasta 3 veces mayor que en el caso de que la muestra no haya sido ciclada previamente a esfuerzos grandes.

Observando un número elevado de los registros que muestran la elongación en función de la temperatura, es posible percatarse de la aparición frecuente de dos efectos aparentemente anómalos. A pesar de que se han intentado evitar los registros con estos problemas en el tratamiento de datos, no siempre ha sido posible hacerlo. El primero es el que se produce a bajas temperaturas, consistente en una curvatura de la línea (deformación en función de la temperatura) que aparenta invertir el sentido de la elongación de la muestra. Esta anomalía se debe fundamentalmente a la pérdida de la



**Figura 6.** Comprobación del efecto doble memoria de forma en la cinta equiatómica mediante la medida de la diferencia en elongación durante la realización del ciclado térmico. Los experimentos de ciclado térmomecánico se han llevado a cabo bajo cargas pequeñas como 16 MPa (a) o no demasiado elevadas como 28 MPa (b) en la misma muestra sin ciclar o con muy pocos ciclos a esfuerzos bajos (cinta no ciclada) o después de unos 50 ciclos realizados entre 5 y 103 MPa.

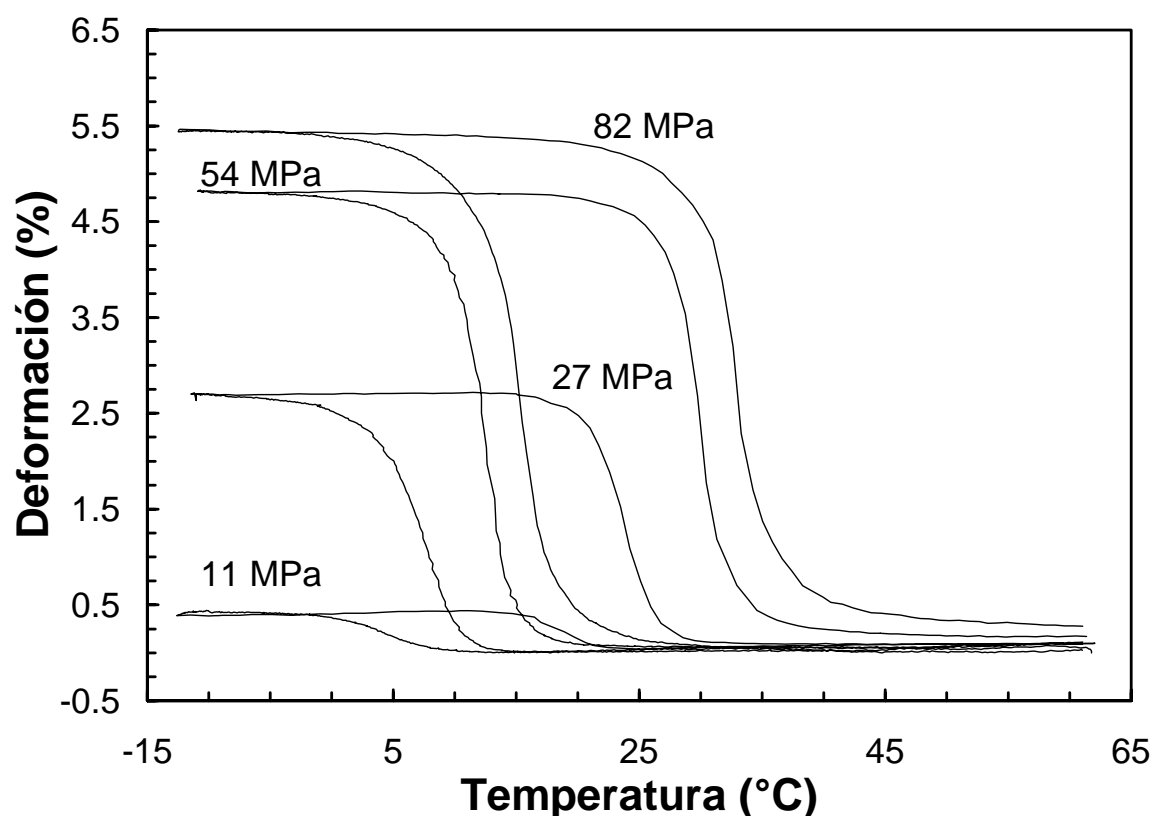
linealidad del sensor del LVDT con la temperatura (el sensor no está diseñado para funcionar por debajo de 0 °C, aunque no se han detectado desviaciones importantes de la linealidad hasta -15 °C). La propia conducción a través de la parte móvil del sensor puede hacer que el conjunto quede por debajo de su correcta temperatura de trabajo. Si la temperatura alcanzada es suficientemente baja, el tiempo en recuperar el correcto funcionamiento puede ser bastante notable, provocando que en el calentamiento aparezca una especie de bucle en la región de temperaturas más bajas y una pendiente  $d\varepsilon/dT$  debida a la dilatación térmica durante el calentamiento incorrecta, en el mejor de los casos únicamente en la región de baja temperatura. Por esta razón se ha evitado escoger la deformación al final de la transformación directa como valor de referencia para calcular la deformación total recuperable. Otra consecuencia de este problema experimental es que el crecimiento en la elongación de la muestra está sobreestimado respecto a lo que sucede en realidad, correspondiente al momento en el que el sensor va recuperando la linealidad en su funcionamiento.

El segundo de los efectos que puede deberse a un problema experimental, al menos en parte, se produce a temperaturas altas. Es el hecho de no obtener ciclos cerrados aún para cargas relativamente bajas (menores de los 50 MPa, aproximadamente), es decir, lo que aparentemente es una ausencia de reversibilidad. Para cargas mayores este efecto es más marcado, lo cual indica la aparición real de irreversibilidades, como la producción de deformación plástica aunque, como se ha mencionado anteriormente, se hace difícil su cuantificación. La diferencia en los gradientes de temperatura entre la muestra y el conjunto portamuestras-sensor LVDT, según se realice una etapa de calentamiento o enfriamiento, pueden explicar, en parte, estas diferencias en las deformaciones. Por otra parte, las variaciones en la carga introducen cambios en la posición del sensor debido al inevitable “juego” elástico del sistema, como se mencionó anteriormente.

### **3.2 $Ni_{45}Ti_{50}Cu_5$**

En el caso de esta composición, la secuencia de la transformación es simple, como ya se comprobó calorimétricamente en el capítulo 3, es decir, se pasa de austenita a martensita directamente. De manera análoga, también se observa una transformación

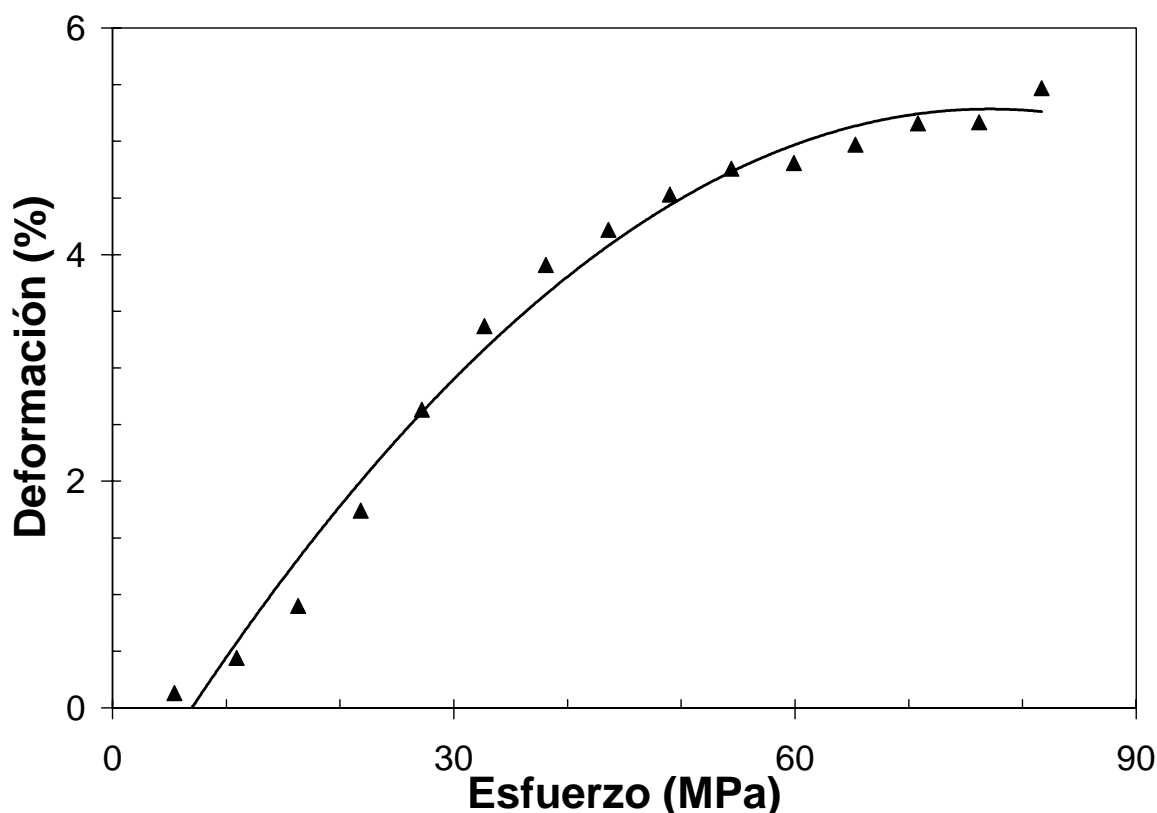
simple en los ciclos térmicos realizados bajo tensión, como es posible observar en la figura 1. El aumento de la carga se manifiesta en el aumento progresivo de la deformación de manera más pronunciada en los esfuerzos más pequeños que en los grandes, como puede apreciarse en la figura 7, donde se muestra una selección de registros a esfuerzos determinados.



**Figura 7.** Representación de varios ciclos térmicos de la aleación con un 5 % at. de contenido en cobre realizados a diferentes esfuerzos.

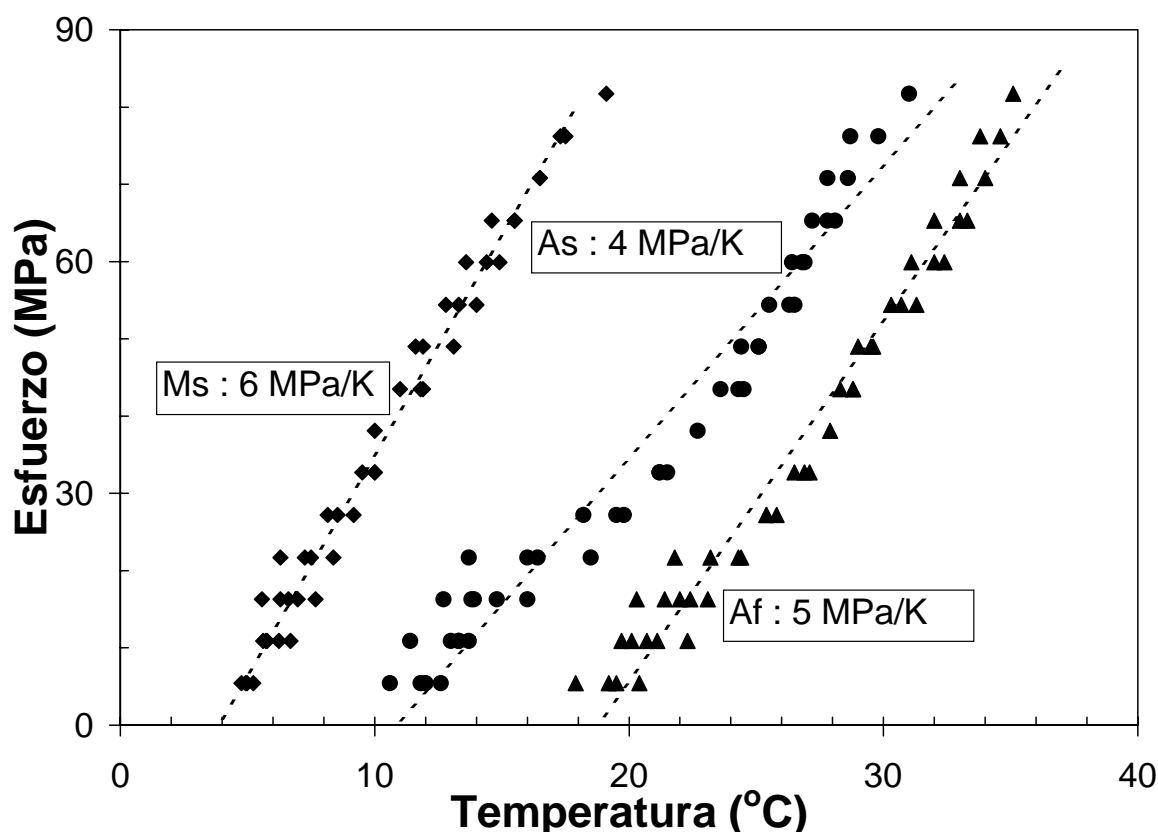
El incremento de la deformación en las primeras etapas (esfuerzos menores) se realiza de una manera aproximadamente lineal, pero posteriormente parece llegarse a una situación de saturación cuando los valores de la tensión aplicada son más elevados, como es posible ver con más detalle en la figura 8. Esta figura es análoga a la figura 3, correspondiente a la cinta equiatómica. Aunque el aumento prácticamente lineal ya se veía en el caso del NiTi, la tendencia a la saturación cuando los esfuerzos son elevados parece manifestarse de manera más marcada que en el caso anterior. Asimismo los valores máximos de deformación son mayores que en el caso equiatómico para esfuerzos externos similares; lo mismo ocurre comparando con otras aleaciones de la misma composición o composiciones cercanas. En aleaciones convencionales se obtiene

una deformación recuperable mayor del 3.3 % para 5 % at. de Cu y aproximadamente 4 % para 7.5 % at. [Nam901].



**Figura 8.** Deformación máxima conseguida en el  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$  para cada valor del esfuerzo la primera vez que se llega a éste. También se encuentra representado un ajuste de los datos con un polinomio de grado 2 como ayuda visual.

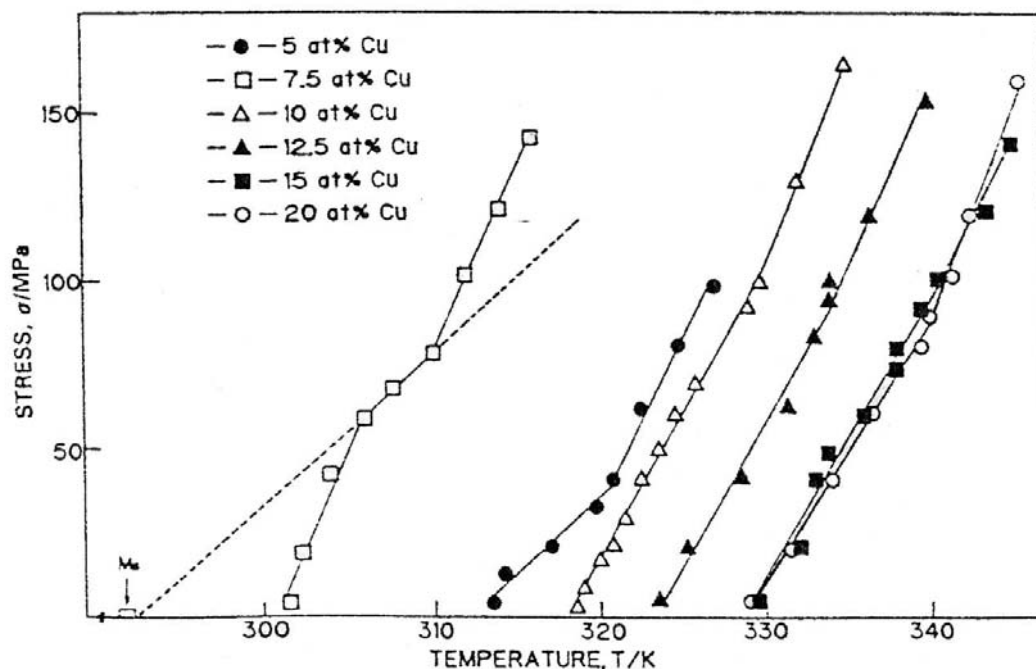
Al igual que en el caso anterior, se puede hacer un estudio de la variación de las temperaturas de transformación en función del esfuerzo aplicado mediante la relación tipo Clausius-Clapeyron. En la figura 9 están representados los puntos correspondientes al esfuerzo aplicado y las temperaturas de transformación medidas a dicho esfuerzo mediante el método de las tangentes, previamente explicado. Aproximando el comportamiento a un régimen lineal, cosa que es razonablemente cierta a esfuerzos pequeños en los que no hay contribuciones extras como la introducción de plasticidad u otras irreversibilidades, se obtienen las pendientes  $d\sigma/dT$  que nos indican cómo cambian las temperaturas de transformación con el esfuerzo aplicado. A diferencia del caso equiatómico, en esta ocasión se ha querido calcular también para las temperaturas que serían equivalentes a  $A_f$ , aparte de  $A_s$ , para comprobar en qué medida son similares sus



**Figura 9.** Representación del esfuerzo externo aplicado en función de las temperaturas de transformación correspondientes al  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$  y sus respectivas regresiones lineales. También se han incluido el valor de las pendientes que no son más que los  $d\sigma/dT$  de la ecuación Clausius-Clapeyron.

valores. La diferencia numérica entre ambas pendientes no es muy grande, aunque la elección de  $A_f$  parece mejorar la linealidad de los puntos en la gráfica 9, lo que puede indicar la conveniencia de escoger este último criterio. Sin embargo será en la siguiente aleación, la que contiene un 25 % at. de cobre, donde realmente este cálculo tendrá una relevancia mayor. Por lo que respecta a los valores numéricos, dentro de la precisión y exactitud asignables a estas pendientes, es posible afirmar que son iguales, especialmente al comparar los datos correspondientes a  $M_s$  y  $A_f$ . Contrastando con los valores obtenidos para la transformación  $B2 \rightarrow B19'$  en la cinta equiatómica estos valores son mucho más pequeños. En la misma línea que el caso anterior, el hecho de tener una elongación grande puede estar asociado con el hecho de tener un  $d\sigma/dT$  pequeño. Sin embargo los valores obtenidos en este estudio son comparables a los referenciados en [Nam902], quienes dan un valor de 4.6 MPa/K para una aleación fabricada convencionalmente con un 5 % at. En ese trabajo se hace un estudio de la dependencia del esfuerzo en función de las temperaturas de transformación variando la

cantidad de cobre de las aleaciones, encontrando valores para las transformaciones  $B2 \rightarrow B19'$ ,  $B2 \rightarrow B19$  y  $B19 \rightarrow B19'$ . También en [Nam902] se puede observar la evolución del valor de  $d\sigma/dT$  para cada una de las aleaciones estudiadas (figura 10) y en



**Figura 10.** Dependencia de las temperaturas de transformación en función del esfuerzo aplicado para aleaciones masivas del tipo  $Ni_{50-x}Ti_{50}Cu_x$  fabricadas convencionalmente [Nam902].

particular para la de 5 % at. de cobre. La primera parte de la recta (por debajo de 40 MPa) ofrece un valor de 4.6 MPa/K, como los autores comentan, pero a partir de ese valor del esfuerzo hay un cambio claro de pendiente a un valor muy cercano al que correspondería a la transformación  $B2 \rightarrow B19$ , cuyo valor en [Nam902] estiman en 8 MPa/K (en [Nam901] para una aleación con un 10 % at. de Cu y presencia de una transformación múltiple  $B2 \rightarrow B19$  y  $B19 \rightarrow B19'$  calculan las pendientes como 8.4 y 4.4 MPa/K respectivamente). Los autores explican este cambio de pendiente como el punto donde comienza a haber deformación plástica introducida durante la transformación bajo carga. Sin embargo 40 MPa es un valor muy pequeño para comenzar a inducir deformación plástica en aleaciones de este tipo, especialmente cuando todas las demás aleaciones estudiadas en ese trabajo tienen la desviación de la linealidad de  $d\sigma/dT$  debido a la deformación plástica en torno a los 100 MPa. Este hecho, junto con la similitud entre las pendientes del tramo a esfuerzos grandes para la



cinta con un 5 % at. de cobre con el resto de pendientes  $B2 \rightarrow B19$ , hace pensar que más que la aparición de deformación plástica el esfuerzo creciente puede promover la aparición de B19 o la aparición de una relación entre las fases aún más compleja. Esta hipótesis, carente de demostración, puede cobrar fuerza una vez presentados los resultados obtenidos en la cinta de  $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$ , los cuales se explican en la siguiente sección. Los mismos autores en [Nam901] hacen referencia a que los valores de las pendientes en la aleación equiatómica, para la transformación  $B2 \rightarrow B19'$ , están entre 6 y 7 MPa/K, pero no mencionan ninguna razón para explicar la diferencia con el valor encontrado para la composición con un 5 % at. de cobre.

En la tabla 3 se encuentran determinadas las pendientes  $d\sigma/dT$  calculadas mediante (1) y (2), denominadas  $(d\sigma/dT)_1$  y  $(d\sigma/dT)_2$  respectivamente. Los valores introducidos, los cuales también se han detallado en la tabla, se han determinado de manera similar al caso del NiTi.

**Tabla 3.** Magnitudes para calcular la pendiente  $d\sigma/dT$  de la ecuación Clausius-Clapeyron, así como los valores finales obtenidos mediante las ecuaciones (1) y (2) y el valor experimental para la cinta con un 5 % at. de cobre.

Transformación	$\Delta S$ (J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_0$ (K)	$\varepsilon$	$(d\sigma/dT)_1$ (MPa·K <sup>-1</sup> )	$(d\sigma/dT)_2$ (MPa·K <sup>-1</sup> )	$(d\sigma/dT)_{\text{exp}}$ (MPa·K <sup>-1</sup> )
B2 $\rightarrow$ B19'	-0.076	-21.2	299	0.05	9.9	9.2	6
B19' $\rightarrow$ B2	0.076	20.8	299	0.05	1.9	9.0	4-5

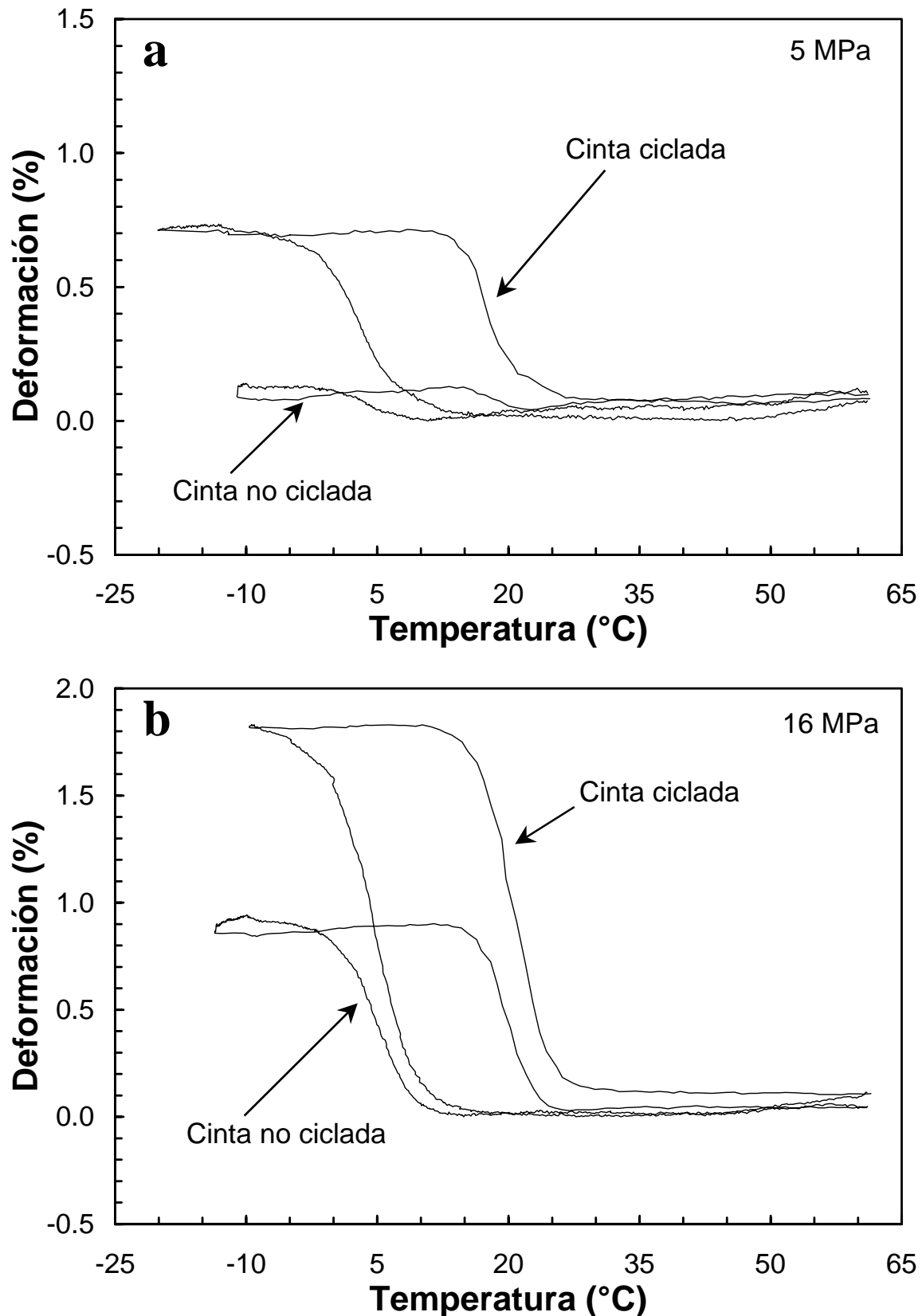
donde la densidad para la aleación se ha estimado en 6.5 g·cm<sup>-3</sup>. En este caso las diferencias entre las pendientes calculadas y las experimentales deben atribuirse también principalmente a las determinaciones de la deformación afectada por la textura.

También se han observado en esta aleación los valores diferentes de los esfuerzos de ruptura para muestras distintas de la misma aleación, atribuyéndose a las mismas causas que ya se han explicado en el caso anterior. Estos esfuerzos están comprendidos entre 70 y 80 MPa.

Análogamente a la aleación equiatómica estudiada previamente, se ha considerado de interés comprobar si la aleación experimentaba el efecto doble memoria

de forma después de haber sido ciclada térmicamente bajo carga numerosas veces, muchas de ellas bajo un esfuerzo externo grande. Cabe recordar que por motivos experimentales no es posible comprobar de manera fiable el efecto doble memoria sin aplicar un pequeño esfuerzo externo. En la figura 11.a se muestran las diferencias existentes en elongación entre los ciclos térmicos realizados a 5 MPa sin ciclos previos y después de más de 60 ciclos entre 5 y 82 MPa. Los valores de elongación obtenidos para ambos ciclos térmicos son de  $\approx 0.1$  y  $0.7$  % respectivamente, con lo que el aumento de esta magnitud en la muestra entrenada previamente es 5 veces mayor. En la figura 11.b se compara un ciclo térmico llevado a cabo a 16 MPa tras 5 ciclos por debajo de 11 MPa (cinta no ciclada) con otro realizado después de más de 60 ciclos entre 5 y 82 MPa (cinta ciclada). En este segundo caso, en el que la comprobación del efecto doble memoria no es tan “pura” por el hecho de tener un esfuerzo aplicado mayor en el experimento de comprobación, los valores pasan del 1 % en la muestra poco ciclada al  $\approx 2$  % en la muestra ciclada, lo que supone el doble de elongación. Estas cifras parecen algo menores que en el caso del NiTi, como puede comprobarse comparando los valores a 16 MPa, lo que puede indicar una menor facilidad de inducir el efecto doble memoria de forma en la cinta con contenido cúprico. En todo caso, los valores obtenidos son comparables a los obtenidos en aleaciones similares producidas convencionalmente. Por ejemplo en alambres comerciales con 10 % at. Cu, el efecto doble memoria, para la transformación  $B2 \leftrightarrow B19$ , se mantiene cercano a 0.8 % después de 10 ciclos a esfuerzos entre 70 y 110 MPa, siendo las deformaciones totales recuperables - efecto memoria simple - próximas al 3 % [Air95]. Por otra parte, la deformación remanente sí crece claramente con el esfuerzo y, después de 10 ciclos, pasa de 0.6 % para 70 MPa a 1.8 % para 110 MPa. Aunque se están comparando microestructuras diferentes, los valores de la deformación remanente en las cintas de 5 % at. Cu son claramente inferiores.

Finalmente, para acabar esta sección, cabe comentar que al igual que el caso anterior, también se han podido observar los efectos anómalos a altas y bajas temperaturas, con lo que no se considera oportuno extenderse más en estos fenómenos que ya han sido suficientemente tratados en la sección anterior.

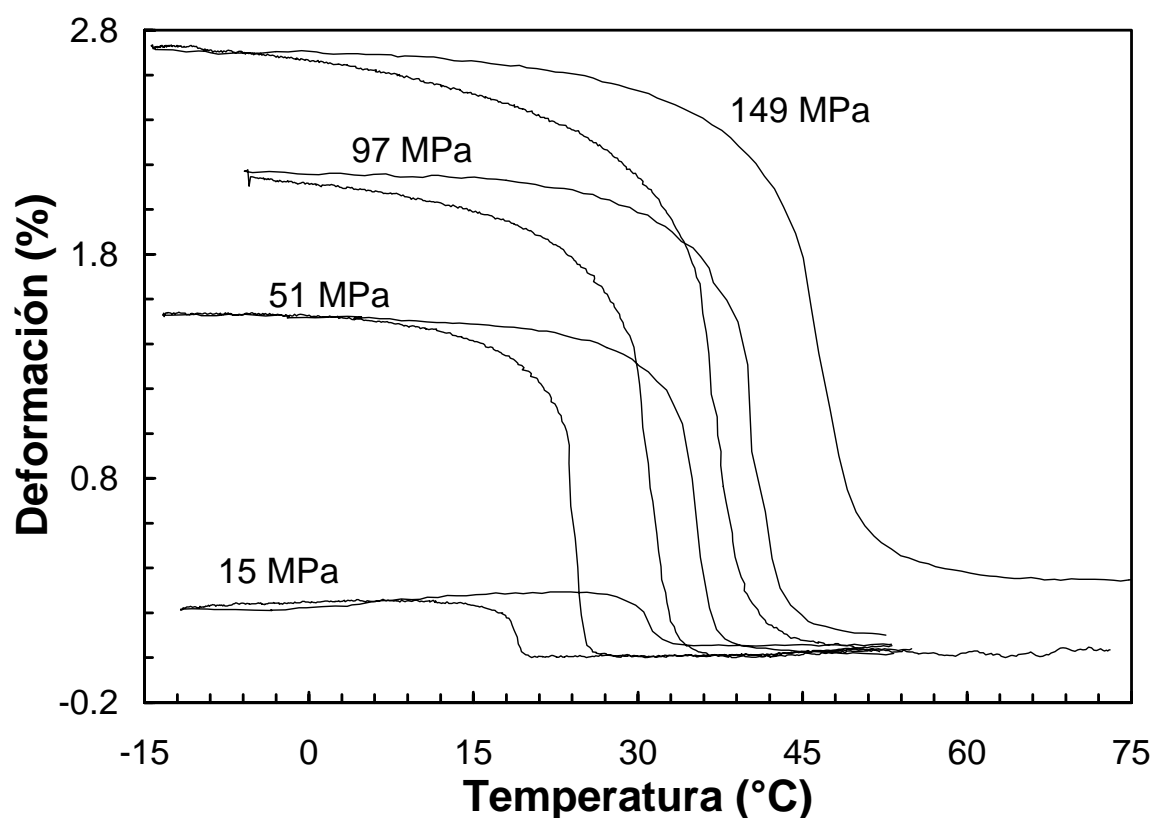


**Figura 11.** Efecto doble memoria de forma en la cinta con un 5 % at. de cobre. Las gráficas muestran la elongación durante la realización del ciclado térmomecánico en la misma muestra sin ciclar o con muy pocos ciclos por debajo de 16 MPa (cinta no ciclada) o después de más de 60 ciclos realizados entre 5 y 82 MPa. Los experimentos de ciclado térmico se han llevado a cabo bajo cargas pequeñas: 5 MPa (a) y 16 MPa (b).

### 3.3 $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$

#### 3.3.1 Ciclado termomecánico

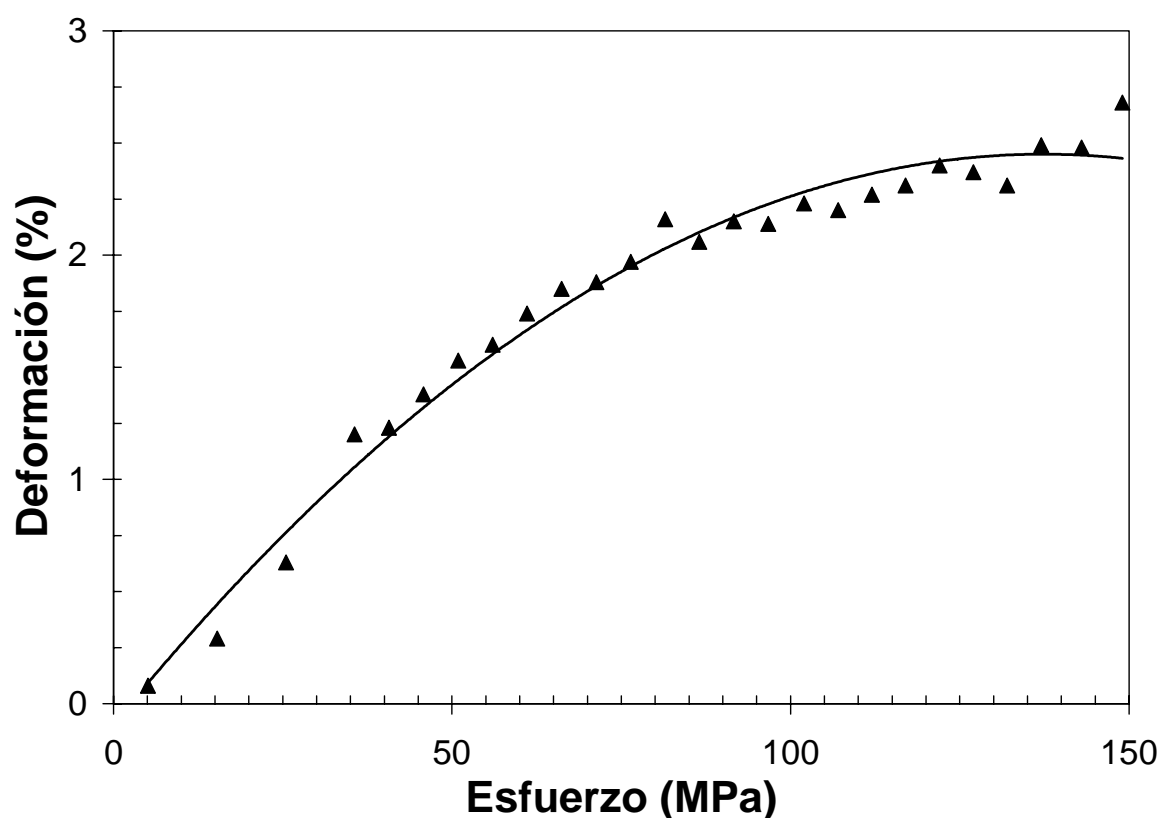
Desde el punto de vista calorimétrico, después del proceso de cristalización (que ya se explicó en el capítulo 3), esta aleación sólo presenta una secuencia de transformación simple y ése es el comportamiento que se espera que tenga, al menos para esfuerzos bajos, en los experimentos de ciclado termomecánico. Para tener una idea de cómo evoluciona la transformación con el esfuerzo se han seleccionado una serie de registros obtenidos durante el ciclado termomecánico realizado a diferentes valores de la tensión externa (figura 12). En esta figura cabe destacar la presencia de una deformación no recuperable bastante más grande de lo habitual, para el ciclo obtenido al esfuerzo mayor.



**Figura 12.** Selección de ciclos térmicos de la aleación  $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$  realizados a esfuerzos crecientes.

Al igual que en el caso de la cinta con tan sólo un 5 % at. de cobre, se observa de manera clara que el crecimiento de la elongación con el esfuerzo es mucho más rápida

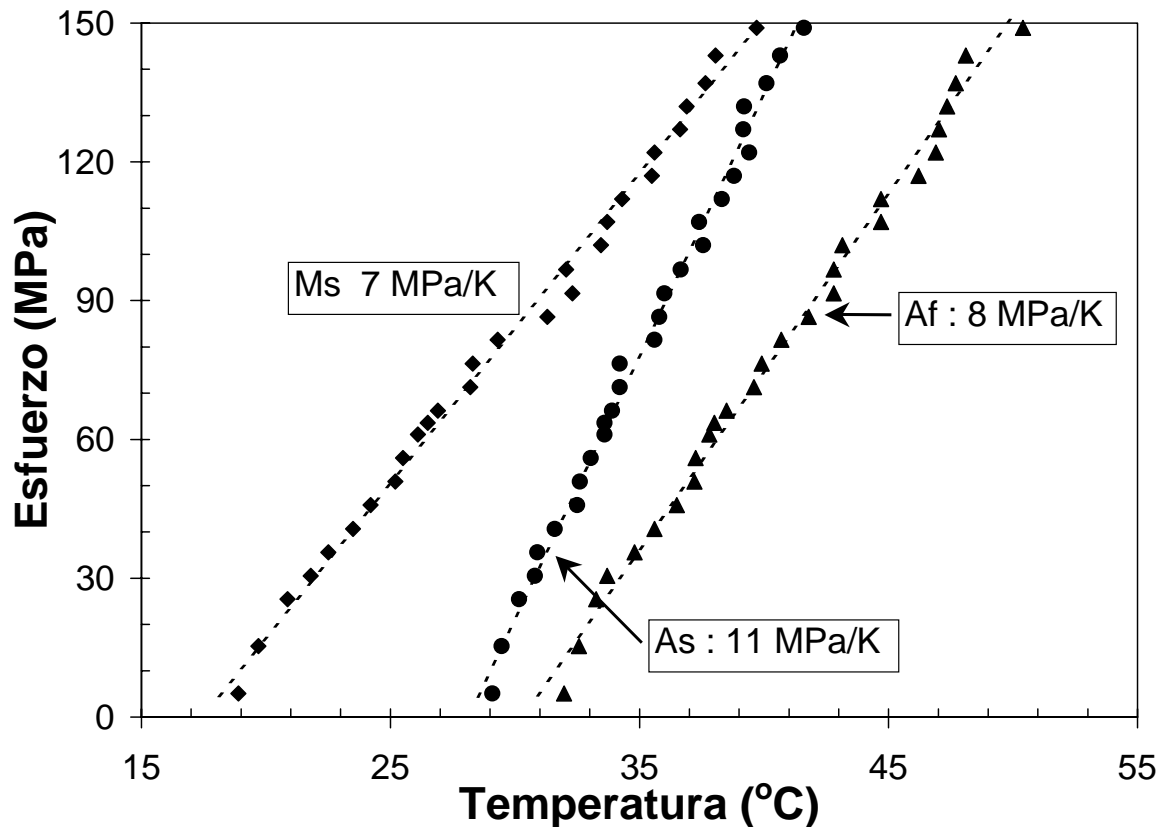
en la zona de esfuerzos más bajos. Como en los casos anteriores, la representación de la deformación máxima en función del esfuerzo (figura 13) nos indica con mayor claridad que esta cinta también presenta una tendencia a la saturación bastante marcada, una vez alcanzado esfuerzos relativamente grandes. Otra de las observaciones que se pueden extraer de las figuras anteriores es que la elongación máxima conseguida en esta cinta, para valores semejantes de esfuerzo, es notablemente inferior a las aleaciones anteriores. La explicación hay que buscarla en que la transformación tiene lugar entre la fase austenita B2 y la martensita B19, la cual tiene una deformación recuperable bastante más pequeña que la B19'. Por una parte la deformación máxima recuperable decrece al aumentar el contenido en Cu, pudiéndose estimar en 2.5 % para 25 % at. de Cu [Nam901]. Como se ha comentado anteriormente, hay que considerar que la transformación B2  $\rightarrow$  B19 implica un cambio de simetría "intermedio" respecto a B2  $\rightarrow$  R y B2  $\rightarrow$  B19' con los que las posibilidades de acomodación son menores que para B19' [Bha96]. Como la transformación que experimentan los dos casos anteriores es a



**Figura 13.** Representación de la elongación máxima conseguida en la cinta con un 25 % at. de cobre para cada valor del esfuerzo la primera vez que se llega a éste. El ajuste representado corresponde al de un polinomio de segundo grado.

B19', en estos casos se supera con creces los valores conseguidos con el  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  (2 % de deformación asociado a la transformación a 80 MPa, por ejemplo).

También resulta interesante calcular las pendientes  $d\sigma/dT$  de la ecuación Clausius-Clapeyron que nos determinará la dependencia de las temperaturas de transformación en función del esfuerzo aplicado (aunque es más común representar el esfuerzo en función de las temperaturas de transformación). *A priori*, observando la figura 12, parece que la variación de las temperaturas de transformación con el esfuerzo es bastante alta (es decir, un valor de  $d\sigma/dT$  bajo), sin embargo hay un aspecto que cabe resaltar en esa figura. Las gráficas de la deformación en función de la temperatura muestran registros semejantes a los obtenidos para una transformación simple, como en el caso anterior en la aleación con un 5 % at. de cobre. Pero mirando con detalle cada una de las gráficas obtenidas a cada esfuerzo (especialmente a esfuerzos grandes, donde parece distinguirse mejor) la transformación se podría dividir de forma obvia en dos etapas: una etapa en la que la transformación es abrupta (en un rango pequeño de temperatura se produce un cambio de elongación grande) y otra donde es mucho más suave. El principio de la transformación directa correspondería a la parte abrupta, para ceder después el paso a la transformación suave, mientras que en la transformación inversa sería al revés. Sin embargo, es más interesante notar que a medida que se aumenta el esfuerzo la parte suave de la transformación parece extenderse más en temperatura y, además, da la impresión como si evolucionara más despacio que la parte de transformación abrupta al aumentar el esfuerzo. Para comprobar numéricamente este hecho se han calculado las pendientes  $d\sigma/dT$  de la ecuación de Clausius-Clapeyron para las temperaturas equivalentes a  $M_s$ ,  $A_s$  y  $A_f$ , las cuales se han representado en la figura 14. El análisis cuantitativo confirma lo que a simple vista resultaba difícil de constatar: la diferencia en la evolución con el esfuerzo de las dos partes de la transformación, cosa que no pasaba en el caso del  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$  cuando se hizo la comparación de  $A_s$  con  $A_f$ . Los valores son lo suficientemente dispares como para pensar que existe la contribución de dos fases martensíticas diferentes y/o que una interrelación compleja entre dos fases tiene lugar en la matriz durante la transformación. Después de los resultados obtenidos en el capítulo 3, en los cuales se dejaba abierta la posibilidad de la existencia de B19', y las referencias de otros autores que confirman la presencia de esta fase en aleaciones de



**Figura 14.** Gráfica de las temperaturas de transformación a cada esfuerzo externo aplicado medidos en la cinta de  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ . También están representadas las respectivas regresiones lineales y los valores de las pendientes de éstas que corresponde al coeficiente  $d\sigma/dT$  de la ecuación Clausius-Clapeyron.

$\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ , puede pensarse que en este caso estamos detectando la doble transformación:  $\text{B2} \rightarrow \text{B19}$  y  $\text{B19} \rightarrow \text{B19}'$ . Siguiendo el razonamiento de esta hipótesis la primera parte de la transformación (la que se había clasificado como abrupta) estaría asociada a la transformación  $\text{B2} \rightarrow \text{B19}$ , comenzaría a la temperatura que hemos denotado como  $M_s$  y le correspondería la pendiente de 7 MPa/K. A continuación, siguiendo el camino de la transformación directa, vendría la  $\text{B19} \rightarrow \text{B19}'$  que estaría asociada a la parte de la transformación más suave, aunque no se han considerado los registros suficientemente buenos como para poder calcular  $M_f$  de manera fiable. Al calentar, empezaríamos con la retransformación  $\text{B19}' \rightarrow \text{B19}$ , que vuelve a ser una transformación suave y a la que le hemos asociado la temperatura  $A_s$  (con una pendiente de 11 MPa/K) y, seguidamente, vendría la parte abrupta  $\text{B19} \rightarrow \text{B2}$ , con una pendiente muy similar a la primera obtenida (8 MPa/K). La indexación mediante difracción de rayos X, hace pensar que la fase más abundante es la B19 y es la responsable de la mayor parte de la transformación, mientras que la B19', cuantitativamente menos

abundante, tiene una contribución menor en la elongación total, considerando además que la deformación asociada a la transformación  $B2 \rightarrow B19$  es mayor que para  $B19 \rightarrow B19'$  [Mob92, Seh01]. La secuencia de transformación  $B2 \rightarrow B19$  seguida (parcialmente) por  $B19 \rightarrow B19'$  es coherente con las deformaciones observadas en las dos etapas de las curvas deformación-temperatura. Aunque no se han podido comparar valores de deformación para aleaciones de la misma composición, para 20 % at. de Cu, la deformación (total) recuperable máxima es de 2.7 % a 90 MPa [Nam901], valor no muy superior al de nuestras cintas. En aleaciones con 10 % at. de Cu, en forma de alambres con tamaño de grano entre 10-40  $\mu\text{m}$ , las deformaciones obtenidas son de 2.25 y 1 % para  $B2 \rightarrow B19$  y  $B19 \rightarrow B19'$  respectivamente [Mob92]. En todo caso no puede descartarse que la secuencia de transformación sea distinta, incluyendo también una posible transformación "directa"  $B2 \rightarrow B19'$ , para una fracción relativamente pequeña del material (de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, no cuantificable en nuestro caso). Esta posibilidad favorecería la acomodación de partes no transformadas a martensita ortorrómbica en la región de temperaturas bajas. Por otra parte, aunque la deformación asociada a  $B2 \rightarrow B19'$  es mayor que para  $B2 \rightarrow B19$  [Seh01], las deformaciones observadas serían también compatibles con esta posible secuencia. Aunque la mayoría de autores sólo hacen referencia a la martensita B19 en aleaciones del tipo  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ , la existencia de B19 o B19' parece depender de los tratamientos térmicos y procesos previos que haya experimentado la muestra [Mob90]. Por otra parte, la aparición de B19' podría ser un efecto del esfuerzo aplicado, el cual ayudaría a incrementar la estabilidad de esta fase respecto a la B19.

Por lo que respecta a la comparación de las pendientes  $d\sigma/dT$  experimentales con las calculadas mediante Clausius-Clapeyron mediante los datos empíricos obtenidos mediante calorimetría o el propio ciclado termomecánico, puede verse en la tabla 4 la similitud que presentan, donde la densidad utilizada es  $6.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Como se puede observar en los resultados, en este caso tenemos una aproximación bastante razonable de los valores del cálculo de  $d\sigma/dT$  con el medido experimentalmente.

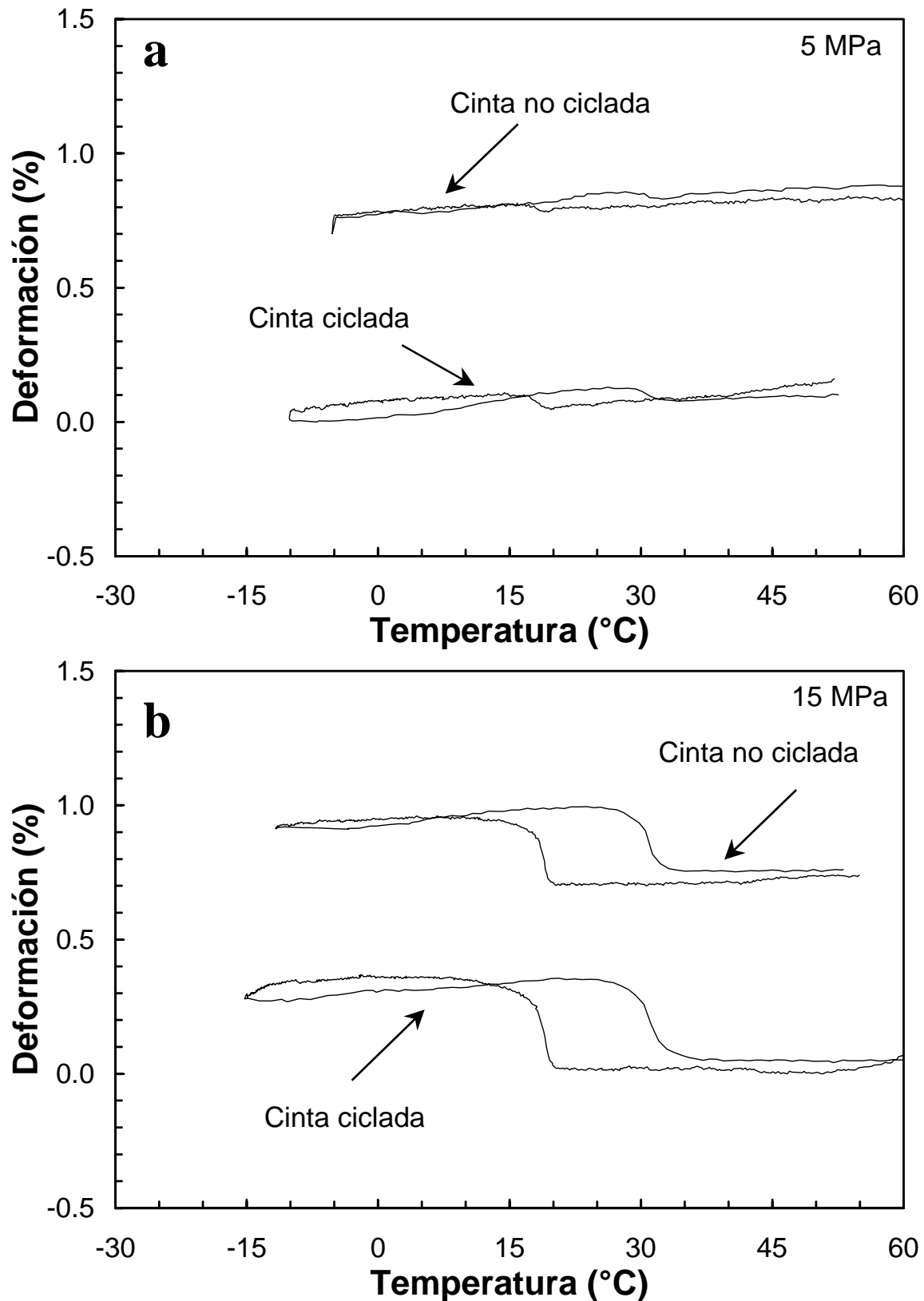


**Tabla 4.** Valores de las pendientes  $d\sigma/dT$  de la ecuación Clausius-Clapeyron experimentales y calculadas con datos empíricos, así como las magnitudes necesarias para su cálculo, para la aleación con un 25 % at. de cobre.  $(d\sigma/dT)_1$  ha sido calculada mediante  $\Delta S$  y  $(d\sigma/dT)_2$  mediante  $\Delta H/T_0$ .

Transformación	$\Delta S$ (J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_0$ (K)	$\varepsilon$	$(d\sigma/dT)_1$ (MPa·K <sup>-1</sup> )	$(d\sigma/dT)_2$ (MPa·K <sup>-1</sup> )	$(d\sigma/dT)_{\text{exp}}$ (MPa·K <sup>-1</sup> )
B2 → B19	-0.033	-9.5	322	0.024	8.8	7.9	7
B19 → B2	0.032	9.5	322	0.024	8.5	7.9	8

Los esfuerzos de fractura típicos que se han encontrado para esta aleación están comprendidos entre 46 y 143 MPa, una dispersión de resultados alta que pone de manifiesto la importancia del papel de las inhomogeneidades en el grosor de la cinta, como ya se ha mencionado con anterioridad en este capítulo.

Siguiendo el esquema de las otras dos aleaciones, finalmente se ha comprobado si esta aleación presenta el efecto doble memoria. En las gráficas obtenidas para 5 MPa y 15 MPa, y dentro del error experimental, no se puede afirmar que las muestras cicladas hasta 60 veces entre 5 y 102 MPa (figura 15.a) o hasta 75 veces entre 5 y 127 MPa (figura 15.b) presenten una deformación mayor como consecuencia del proceso de entrenamiento. La ausencia del efecto doble memoria puede deberse básicamente a dos razones: que el tipo/secuencia de transformación de la aleación no sea propicia para inducir este fenómeno, o que la microestructura particular de esta cinta, con granos tan pequeños no sea favorable para la creación de dislocaciones u otros defectos que provoquen el efecto doble memoria de forma. Por lo que hace a la primera afirmación, la transformación mayoritaria a B19 no es factor favorable, como ya se ha comentado, aunque en [She95] comprueban que una aleación fabricada mediante *melt-spinning* con la misma composición tiene un grado considerable del efecto doble memoria, aunque al envejecer hasta 15 minutos a 500 y 550 °C comprueban que la aparición de la fase TiCu inhibe este fenómeno. En este sentido, la presencia de precipitados de este tipo en la aleación aquí estudiada, debido al tratamiento a 610 °C para producir la cristalización (mencionado en el capítulo 3 de esta memoria), podría ser un factor importante en la no-aparición del efecto doble memoria.



**Figura 15.** Comprobación de la diferencia de deformación en una muestra que no ha sido ciclada previamente o con sólo 2 ciclos a 5 MPa (cinta no ciclada) o tras haberla ciclada 60 ciclos entre 5 y 102 MPa (cinta ciclada en –a–) o 75 ciclos entre 5 y 127 MPa (cinta ciclada en –b–). Los ciclos térmomecánicos se han llevado a cabo a 5 MPa (a) y a 15 MPa (b).

### 3.3.2 Superelasticidad y otras propiedades mecánicas

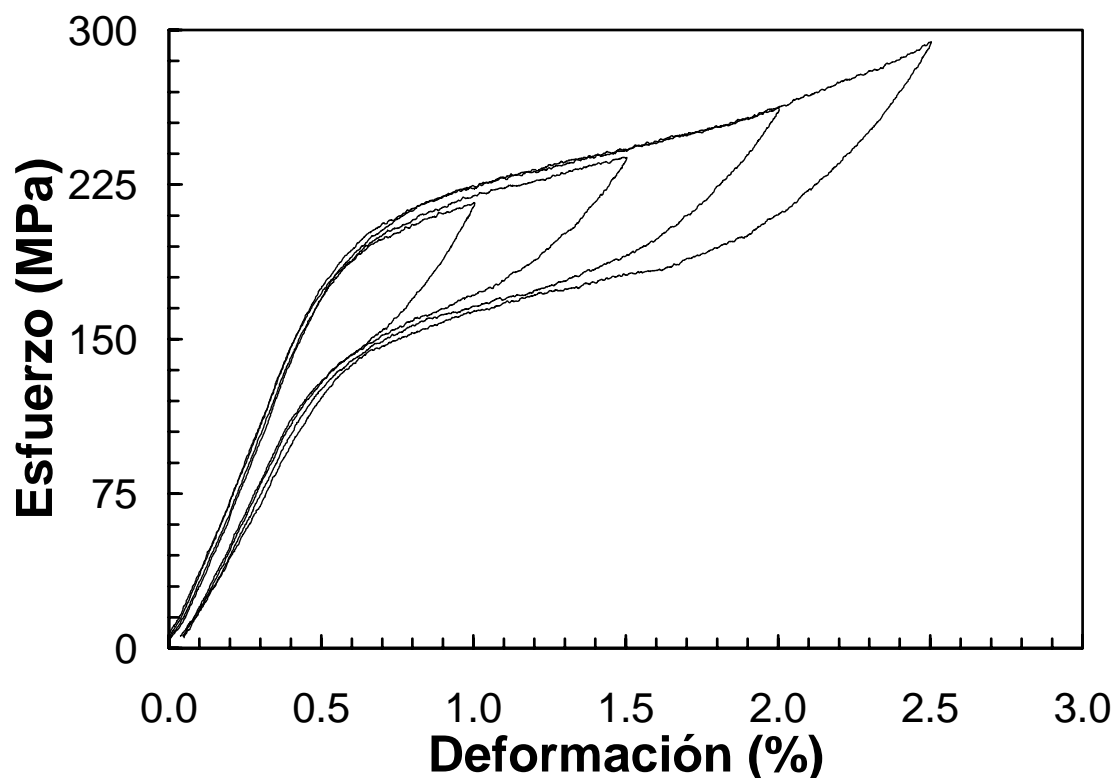
En esta cinta también se han llevado a cabo experimentos adicionales con relación a otras propiedades mecánicas de los materiales con memoria de forma; más concretamente se ha intentado obtener la superelasticidad y medir el módulo de Young en austenita y martensita. Para ello se han colocado muestras cristalizadas de la aleación en la máquina de ensayos, en ocasiones con la cámara de temperatura para inducir la fase de alta temperatura.

La cinta a temperatura ambiente (en martensita) presenta fractura frágil siendo el esfuerzo de fractura aproximadamente 175 MPa y la deformación correspondiente 1.5 %, aunque son valores que varían enormemente de un fragmento de cinta a otro. La disparidad en esta magnitud se debe en gran parte a la inhomogeneidad en el espesor de las cintas, ya que las zonas más delgadas experimentan una concentración de esfuerzos y tienen las mayores probabilidades de provocar el comienzo de la fractura.

Por otra parte, se han hecho pruebas en martensita y en austenita (para lo que se ha llevado la cámara hasta 50 °C) observando pendientes diferentes en el tramo elástico de las gráficas esfuerzo-deformación, asociadas a módulos elásticos diferentes. En el caso de las muestras en martensita este valor se sitúa alrededor de los 15 GPa, mientras que para el caso de las muestras en austenita este valor sube hasta los 35 GPa. Esta magnitud, al contrario de lo que pasaba con la fractura, ha dado valores muy semejantes en todos los experimentos realizados, ofreciendo una dispersión de resultados muy baja. El hecho de que el módulo en martensita sea aproximadamente un tercio menor que su equivalente en austenita, responde al hecho de que en la martensita inducida térmicamente con presencia de variantes autoacomodadas, se producen fenómenos como la reorientación de variantes que hacen incrementar la deformación del material para un esfuerzo determinado, con lo cual debería hablarse de un “módulo aparente” de la martensita en estos casos. Este hecho es algo común en las aleaciones con memoria de forma con lo que se obtienen valores muy dispersos para esta magnitud. Así, por ejemplo, en [Liu99] se calculan los valores del módulo de Young en austenita y martensita para una aleación de NiTi cercana a la composición equiatómica, obteniendo valores entre 40-90 GPa para la austenita y 20-40 GPa para la martensita. La variación

de los valores para austenita pueden asociarse principalmente a diferentes tipos de tratamientos térmicos y microestructuras diferentes. Cogiendo como referencia los valores de [Liu99], los valores obtenidos para la cinta de *melt-spinning* son pequeños, lo que puede deberse parcialmente a la inhomogeneidad en el espesor por razones equivalentes a las mencionadas con anterioridad. Este hecho puede hacer que los datos del módulo obtenidos sean considerados como límites inferiores para los valores reales.

Cuando la cinta está en austenita (en los experimentos realizados la temperatura seleccionada fue de 47 °C) se ha podido observar el fenómeno de superelasticidad, asociado a la transformación inducida mediante esfuerzo. En la figura 16 se muestra un ejemplo, donde varios ciclos carga-descarga se han realizado para deformaciones consecutivamente crecientes, hasta llegar a una deformación mecánicamente reversible del 2.5 %. En muchas ocasiones la fractura de la muestra ha llegado antes de poder conseguir tales deformaciones o, incluso, de poder observar el fenómeno de superelasticidad.

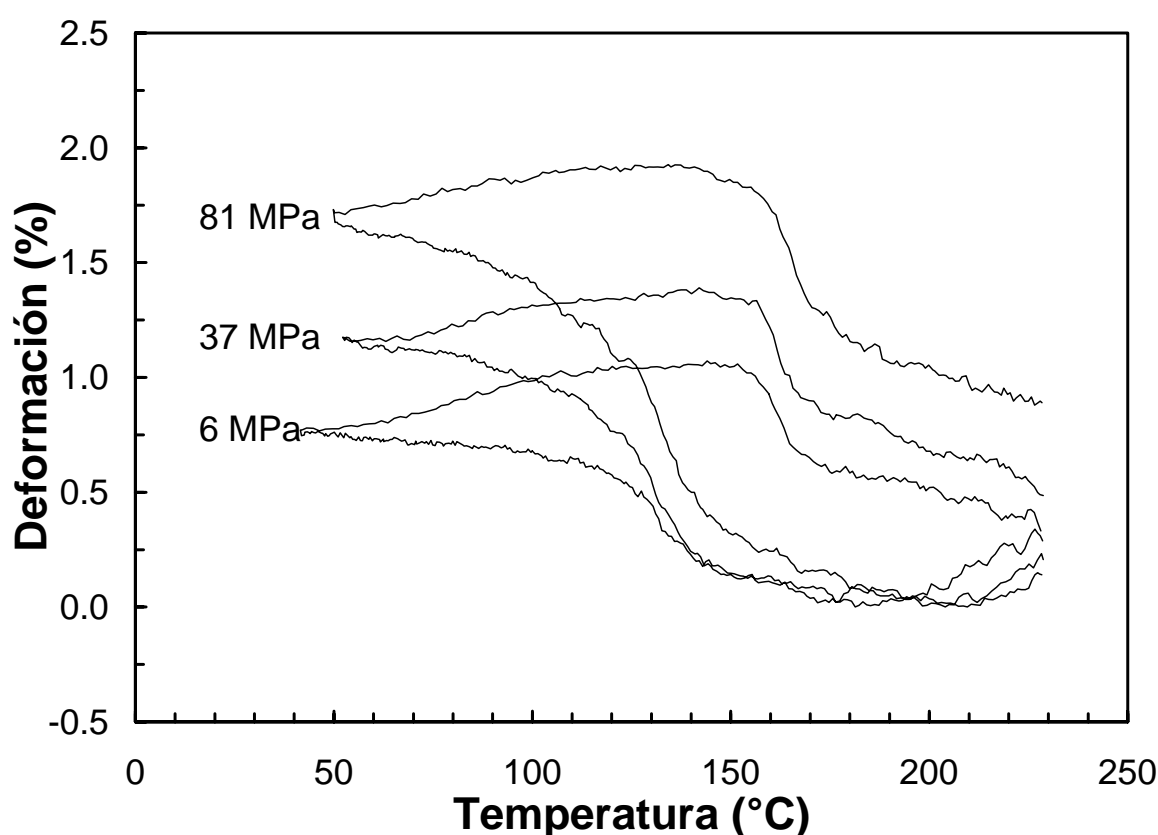


**Figura 16.** Gráfica esfuerzo-deformación en la cinta de  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  para ciclos carga-descarga realizados para deformaciones crecientes a  $T \approx 47^\circ\text{C}$ .

También en este tipo de experimentos se ha encontrado una dispersión de resultados respecto el esfuerzo de fractura bastante considerable (desde 90 a 320 MPa, siendo la media unos 175 MPa aproximadamente). El hecho de que habitualmente los esfuerzos de rotura sean notablemente más grandes en la máquina de ensayos que en el equipo para realizar ciclado termomecánico, parece mostrar que el papel de la fatiga en los puntos más débiles de las cintas (los más delgados) puede jugar un papel determinante en el comportamiento de las cintas.

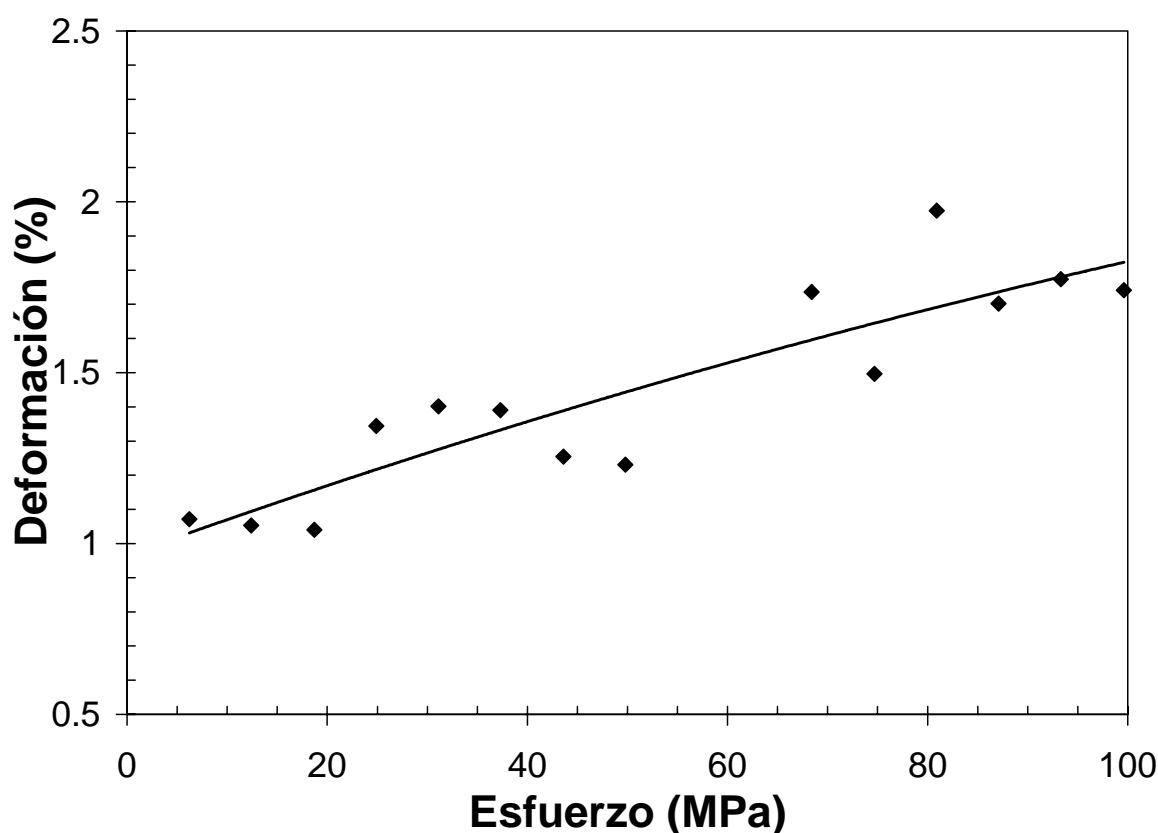
### 3.4 $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$

Para completar el estudio de las cintas caracterizadas en el capítulo 3, se han realizado experimentos de ciclado termomecánico análogos a los que se han llevado a cabo para las otras composiciones y que han sido explicados con anterioridad. Así, en la figura 17 se puede observar una selección de ciclos para diferentes valores del esfuerzo externo registrados en la cinta de  $Ni_{50}Ti_{32}Hf_{18}$ .



**Figura 17.** Representación de varios ciclos térmicos de la aleación con contenido de hafnio realizados a diferentes esfuerzos.

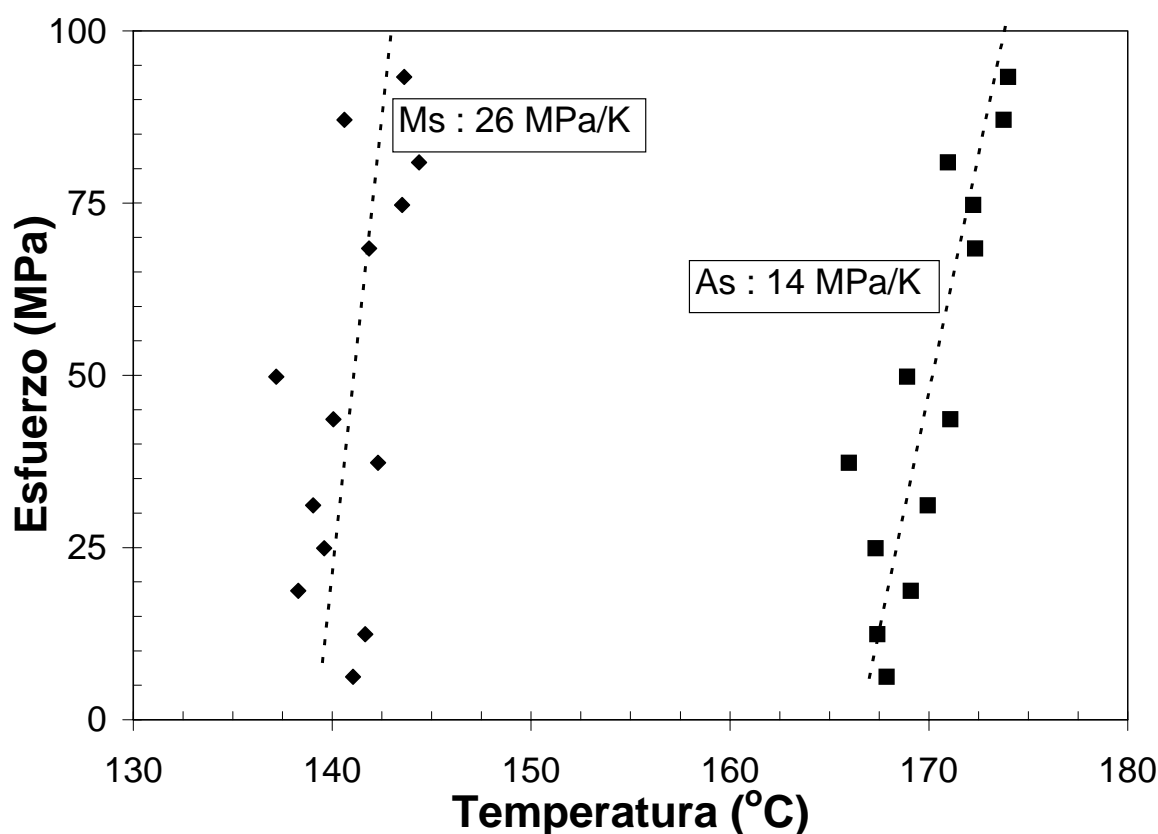
En el comportamiento de esta muestra cabe destacar que con esfuerzos muy bajos la deformación conseguida es elevada, especialmente si comparamos con las otras aleaciones estudiadas previamente. Sin embargo, la subida de la tensión externa aplicada no revierte en un aumento tan considerable de la deformación como en los casos anteriores, como es posible observar en la figura 17 o en la figura 18, donde se representa la deformación conseguida a cada esfuerzo sin haber descontado la deformación residual. Cabe señalar que los datos representados en la figura 18 corresponden a los primeros ciclos (que generalmente ofrecen una deformación residual más grande) de la tercera serie de medidas. La apariencia de los registros hace pensar que gran parte de la deformación residual es un problema experimental, como ya se ha mencionado con anterioridad, potenciado respecto a las otras aleaciones debido a que el régimen de temperaturas de trabajo del sistema experimental es muy diferente y presumiblemente con gradientes de temperatura elevados, que potenciarían la aparición de esta deformación no recuperable. Asimismo, el sistema de mordazas podría no resultar muy eficaz para trabajar a tan altas temperaturas, produciendo deslizamientos



**Figura 18.** Representación de la elongación máxima conseguida en la cinta de Ni-Ti-Hf en la tercera serie de esfuerzos crecientes. El ajuste representado es un polinomio de segundo grado para que sirva de ayuda visual.

que falsean los resultados. Con este problema potenciado es difícil descartar que parte de la deformación no recuperable esté asociado a una deformación plástica real, o determinar de qué orden es ésta, si bien es conocido que las aleaciones con gran contenido de hafnio presentan unos valores de deformación irreversible más elevados que los que contienen pocas cantidades de este elemento (ver resumen bibliográfico en [Dal01]).

Siguiendo la misma línea de experimentos que en las aleaciones anteriores, se han obtenido las temperaturas de transformación mediante el método de las tangentes, las cuales se han representado en función del esfuerzo aplicado en la figura 19.



**Figura 19.** Representación del esfuerzo externo aplicado en función de las temperaturas de transformación correspondientes al Ni<sub>50</sub>Ti<sub>32</sub>Hf<sub>18</sub> y sus respectivas regresiones lineales. También se han incluido el valor de las pendientes  $d\sigma/dT$  de la ecuación Clausius-Clapeyron.

La dispersión de los datos es elevada, con lo que no podemos esperar más que unos valores orientativos para las pendientes de la ecuación tipo Clausius-Clapeyron. Estos valores están en la gráfica 19 y queda claro que son pendiente grandes, muy

probablemente debido la poca deformación recuperable involucrada en la transformación. Asimismo, el cálculo de las pendientes mediante las ecuaciones (1 y 2) y la comparación con los valores hallados mediante una interpolación lineal de los resultados obtenidos en el ciclado termomecánico, no resulta muy satisfactoria, como se puede observar en la tabla 5.

**Tabla 5.** Magnitudes para calcular la pendiente  $d\sigma/dT$  de la ecuación Clausius-Clapeyron, así como los valores finales obtenidos mediante las ecuaciones (1) y (2) y el valor experimental para la cinta con hafnio.  $(d\sigma/dT)_1$  ha sido calculada mediante  $\Delta S$  y  $(d\sigma/dT)_2$  mediante  $\Delta H/T_0$ .

Transformación	$\Delta S$ (J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_0$ (K)	$\varepsilon$	$(d\sigma/dT)_1$ (MPa·K <sup>-1</sup> )	$(d\sigma/dT)_2$ (MPa·K <sup>-1</sup> )	$(d\sigma/dT)_{\text{exp}}$ (MPa·K <sup>-1</sup> )
B2 → B19'	-0.050	-20.5	450	0.013	38	31	26
B19' → B2	0.050	22.6	450	0.013	34	34	14

donde la densidad se ha determinado como 8.8 g·cm<sup>-3</sup> mediante el método que se explicó previamente.

Los esfuerzos de fractura para esta aleación en los experimentos de ciclado termomecánico se encuentran comprendidos entre 68 y 124 MPa.

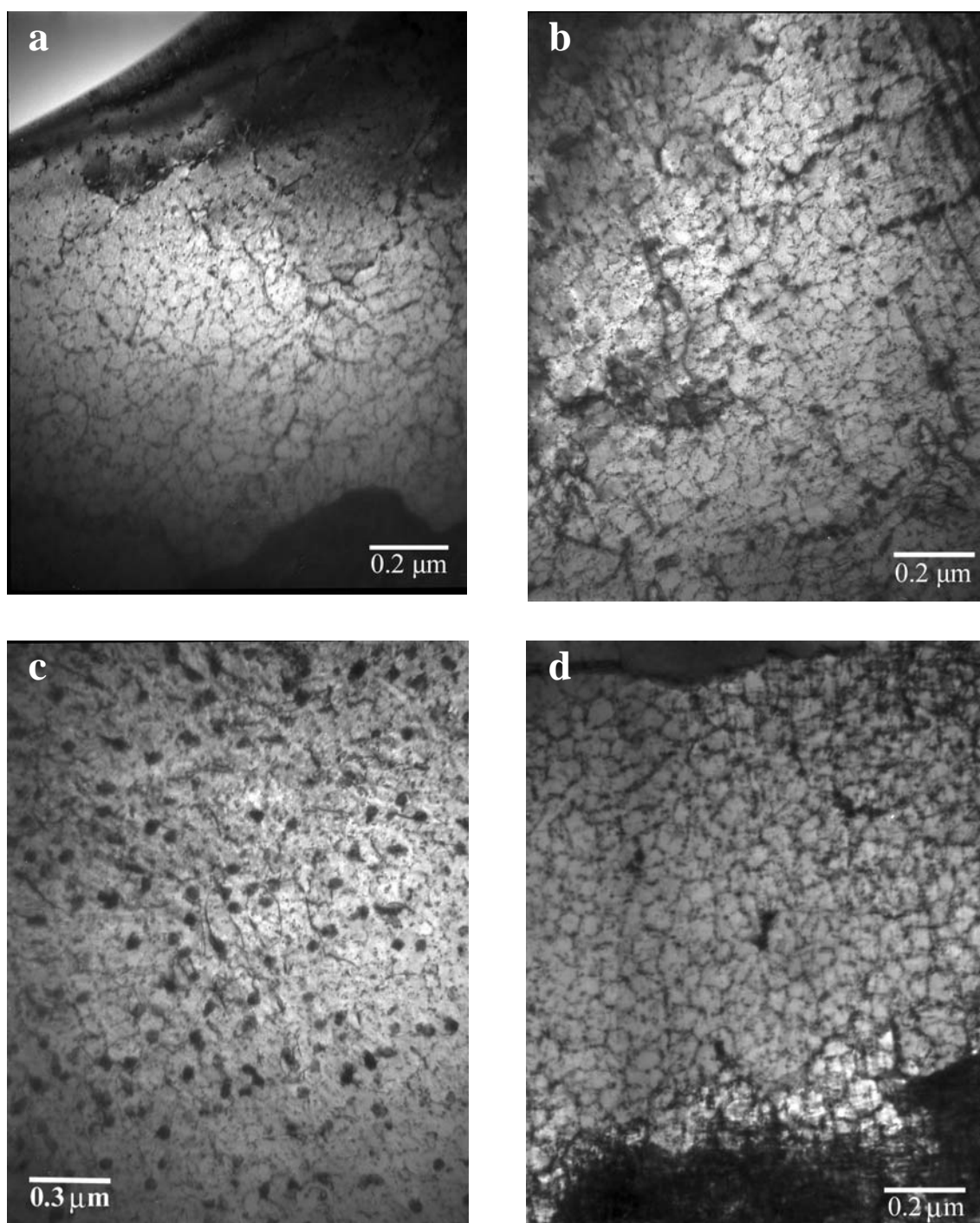
Por último cabe comentar que, dentro de la resolución de los ciclos obtenidos para esta aleación, no se ha podido observar que ésta presentara el efecto doble memoria de forma; las diferencias entre los registros de la cinta sin ciclos previos y tras 90 ciclos entre 6 y 125 MPa no son significativas.

### 3.5 Microscopía de transmisión

Se han realizado observaciones de microscopía poniendo especial énfasis en encontrar las diferencias microestructurales entre las cintas cicladas y las no cicladas, de manera que pudiera determinarse la causa de la inducción del efecto doble memoria de forma en las cintas de NiTi y Ni<sub>45</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>5</sub> y la ausencia de dicho fenómeno en la aleación con un 25 % at. de cobre. En particular, se ha contrastado la densidad de



dislocaciones y el tipo de las mismas, a fin de intentar asociar cambios en la configuración de las mismas. En la figura 20 aparecen micrografías de las aleaciones NiTi sin ciclar (figura 20.a-b) y después de 140 ciclos entre 3 y 58 MPa (figura 20.c-d).



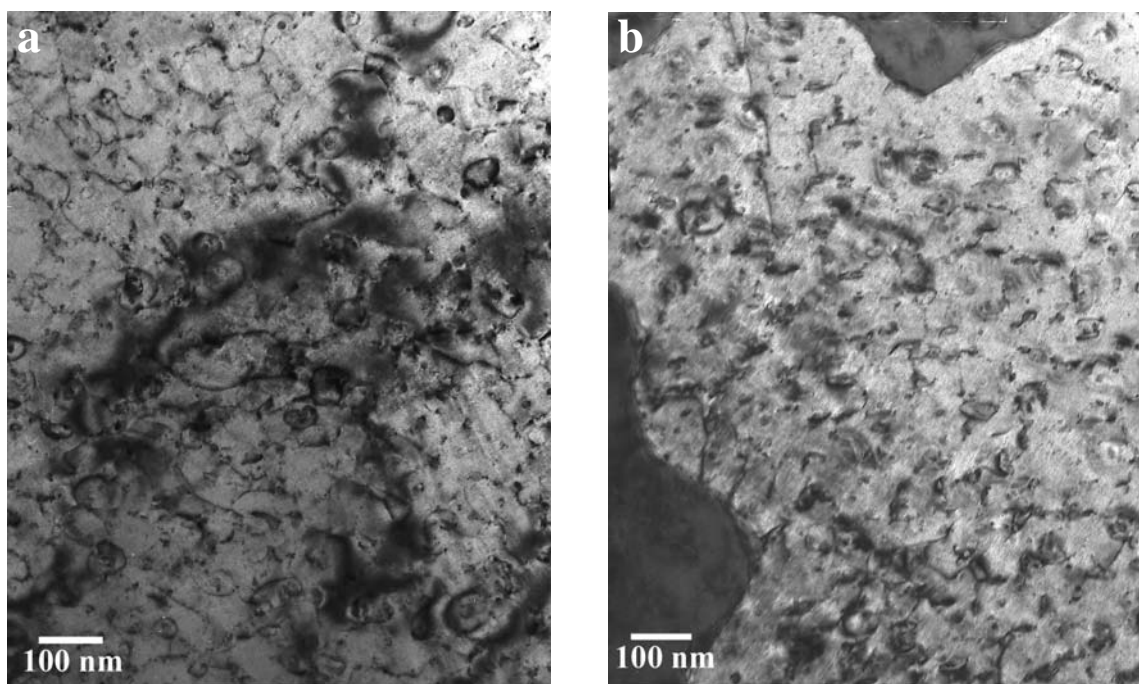
**Figura 20.** Imágenes de campo claro tomadas con el microscopio electrónico de transmisión en una muestra de NiTi no ciclada (a y b) y otra tras haber sido ciclada 140 veces con esfuerzos externos aplicados comprendidos entre 3 y 58 MPa (c y d).

Ambos pares de imágenes (con y sin ciclos) presentan un número considerable de dislocaciones, visibles cuando la orientación de los cristales está cerca de la condición de dos haces. En la muestra sin ciclar puede verse que muchas de estas dislocaciones enlazan precipitados muy pequeños, a menudo difícilmente distinguibles de éstas (figura 20.a). En esta cinta se ha encontrado con bastante frecuencia una configuración peculiar de las dislocaciones (y precipitados) formando unas celdas cuyo interior está prácticamente “limpio” (figura 20.b). Por otra parte, la cinta ciclada no muestra muchas diferencias; no se ha podido observar un incremento considerable de la densidad de dislocaciones, muchas de las cuales siguen estando asociadas a precipitados existentes en la matriz (figura 20.c). En esta figura los precipitados son más grandes que en la figura 20.a-b, pero no es más que una consecuencia de la inhomogeneidad de las cintas fabricadas mediante *melt-spinning* y no un efecto del ciclado termomecánico. También la configuración peculiar en forma de celdas de la que se habló anteriormente (figura 20.b) sigue encontrándose después del proceso de ciclado (figura 20.d). Mediante las observaciones de microscopía no se ha encontrado un cambio configuracional de las dislocaciones/precipitados evidente al que se le pueda asociar el efecto doble memoria.

También se han realizado experimentos análogos para el  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ , con idénticos resultados que los obtenidos para la cinta equiatómica. En la figura 21 aparecen imágenes de la cinta sin ciclar (figura 21.a) y tras 105 ciclos entre 5 y 82 MPa (figura 21.b). Como se extrae de las fotografías en la figura 21, los precipitados y dislocaciones forman una microestructura prácticamente indistinguible para la muestra ciclada y no ciclada. Tanto en un estado como en otro pueden encontrarse numerosas dislocaciones (aunque en número mucho menor que en el caso de la cinta equiatómica), las cuales vinculan precipitados existentes en la matriz en muchas ocasiones. También es interesante hacer notar que, a veces los precipitados se encuentran totalmente envueltos en dislocaciones, como puede verse en ambas imágenes de la figura 21.

Tanto los resultados obtenidos para la cinta equiatómica y como para la que tiene un 5 % at. de cobre hacen pensar que la inducción del efecto doble memoria de forma se realiza mediante la redistribución y reorganización de las dislocaciones, a menudo también condicionadas localmente por la presencia de precipitados, de manera que la nueva ordenación favorece las variantes que provocan una deformación macroscópica al

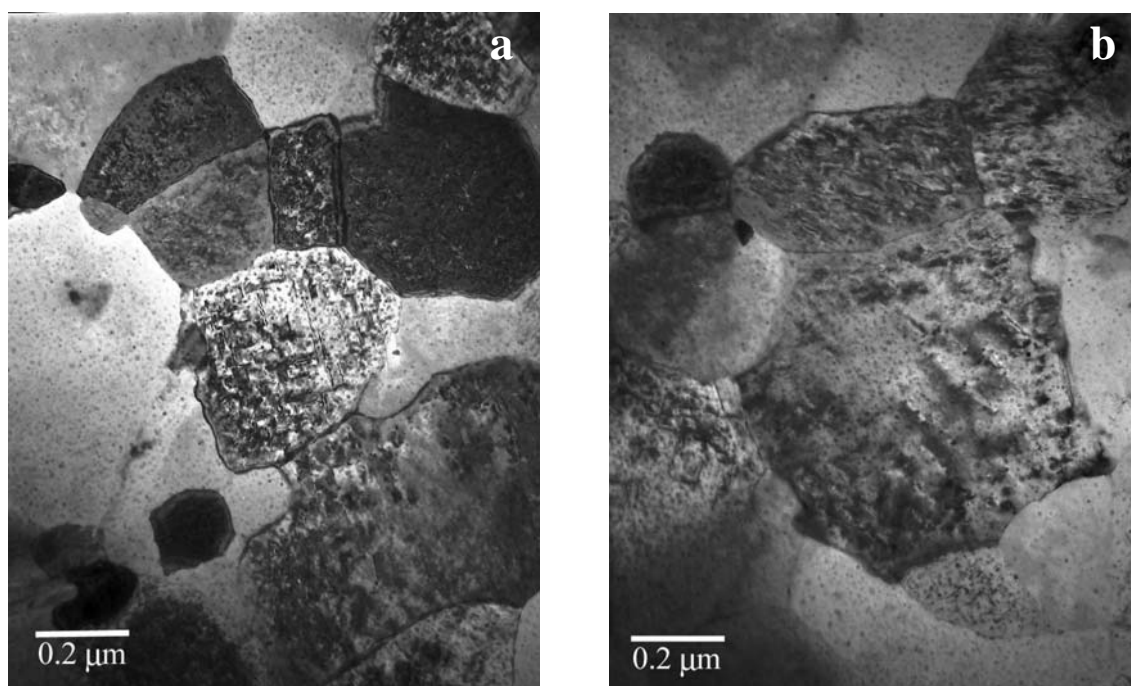
ciclar térmicamente sin esfuerzo externo aplicado (o con valores muy bajos, como en nuestro caso). Resultados similares se han obtenido en [Pon93] para aleaciones Cu-Zn-Al, donde las dislocaciones alrededor de los precipitados  $\gamma$  se forman durante el proceso de ciclado pseudoelástico, favoreciendo posteriormente la aparición de las variantes que son responsables del efecto doble memoria.



**Figura 21.** Micrografías tomadas con el TEM en una muestra de  $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$  no ciclada (a) y otra tras 105 ciclos realizados entre 5 y 82 MPa (b).

Por último se ha comprobado la microestructura mediante microscopía TEM de la cinta con un 25 % at. de cobre, antes de ciclar (figura 22.a) y después de 100 ciclos entre 5 y 73 MPa (figura 22.b).

En este caso, como puede observarse en las imágenes de microscopía, los granos aparecen prácticamente limpios de dislocaciones, tanto en la muestra ciclada como en la que no ha sido sometida al ciclado termomecánico. La ausencia de dislocaciones explicaría la inexistencia del efecto doble memoria de forma, ya que ni se crean dislocaciones nuevas que favorezcan determinadas variantes, ni se reestructuran las existentes, porque la cinta cristalizada apenas tiene. Como ya se comentó anteriormente, el tipo/secuencia de transformación puede ser decisivo también en la generación de dislocaciones, aunque el tamaño pequeño de los granos podría ser otro factor determinante.



**Figura 22.** Imágenes de microscopía TEM realizadas en una muestra de  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  cristalizada sin ciclar (a) y ciclada 100 veces con esfuerzos comprendidos entre 5 y 73 MPa (b).

## 4 Conclusiones

En este capítulo se ha llevado a cabo un estudio detallado del efecto memoria de forma de las aleaciones estudiadas es decir, una caracterización termomecánica que completase los resultados de tratamiento térmico realizados y comentados en los anteriores capítulos.

Con los experimentos de ciclado termomecánico ha quedado patente que el efecto memoria tiene lugar en las cintas fabricadas mediante *melt-spinning* para todas las composiciones investigadas. La cantidad de deformación recuperable en el proceso de ciclado térmico bajo esfuerzo externo aplicado depende de la tensión máxima aplicada, aunque los valores máximos obtenidos son del orden de los observados en aleaciones policristalinas de similar composición fabricadas mediante otros métodos. En algunas ocasiones estas deformaciones recuperables superan las encontradas en las referencias de otros autores para aleaciones fabricadas convencionalmente, como el caso de la aleación con un 5 % at. de cobre. Por tanto, puede considerarse que las cintas

estudiadas, producidas mediante *melt-spinning*, presentan un efecto memoria perfectamente comparable al de las aleaciones convencionales.

El propio método de *melt-spinning* introduce una variable a tener en cuenta, especialmente a la hora de determinar la cantidad de memoria de forma conseguida mediante tensión aplicada a las cintas: la textura. La orientación mayoritaria de los cristales, determinada básicamente por las condiciones de la solidificación rápida, puede bien favorecer bien inhibir la elongación de la muestra, dependiendo si la transformación martensítica de los cristales en la orientación mayoritaria pueden transformar a variantes con la máxima elongación en la dirección de la tensión o no. Este factor que no se ha podido estudiar en esta memoria, pero cuya influencia puede resultar determinante en estos materiales, podría arrojar conclusiones adicionales sumamente interesantes para comprender el comportamiento mecánico de las cintas.

Asimismo, tampoco el efecto doble memoria de forma parece quedar inhibido por la particular microestructura de las cintas fabricadas mediante *melt-spinning*. En ocasiones se ha observado la inhibición de este fenómeno por la aparición de precipitados u otros defectos en la matriz, sin embargo las cintas estudiadas son ricas en defectos, entre ellos redes de dislocaciones y precipitados, y en las composiciones de NiTi y Ni<sub>45</sub>Ti<sub>50</sub>Cu<sub>5</sub> se observa con claridad la existencia de este fenómeno. Este hecho las hace perfectamente útiles para potenciales aplicaciones que necesiten el efecto doble memoria de forma con las condiciones geométricas de las cintas. El caso de la aleación con un 25 % at. de cobre requiere una mención aparte, ya que la microestructura después de la cristalización es muy diferente a las otras aleaciones fabricadas mediante *melt-spinning* que son totalmente cristalinas en el estado *as spun*, con lo que la inhibición del doble memoria estaría relacionado con el pequeño tamaño de los granos más que por el propio hecho de que esté fabricado mediante *melt-spinning*.

Por lo que respecta a la deformación no recuperable, muy probablemente se produzca ya a esfuerzos externos bajos de manera local (en las zonas donde el grosor de las cintas es mínimo) pero de manera macroscópicamente notable no se distingue hasta valores del esfuerzo similares a los que se necesitan para observarse en aleaciones fabricadas convencionalmente.

Sin embargo, muy posiblemente, el aspecto de la caracterización mecánica haya mostrado las carencias más pronunciadas de las aleaciones con memoria de forma fabricadas mediante este método de solidificación rápida. En primer lugar los esfuerzos de fractura (frágil en todos los casos) son más bajos que los encontrados típicamente en aleaciones similares, pero además, una aproximación de éstos no es válida para otra pieza extraída de la misma cinta, lo que limita aún más el esfuerzo externo aplicable, notablemente si se quieren añadir márgenes de seguridad en el rango de trabajo. Está claro que la funcionalidad de estas aleaciones, bajo esfuerzo externo aplicado, pasa por limitar de manera considerable el valor máximo de éste.

Estos esfuerzos máximos limitados de los que se ha hablado impiden poder inducir con regularidad la pseudoelasticidad en las aleaciones, un efecto de igual o mayor atractivo que el efecto memoria de forma simple y doble desde el punto de vista tecnológico, lo que empobrece el rango de posibles aplicaciones para las cintas.

Estos problemas ante las aplicaciones más mecánicas de las cintas deberían mejorarse de cara a aumentar el número de aplicaciones de las mismas, aunque no parece fácil ya que los problemas parecen inherentes al proceso de fabricación. Quizás la variación de los parámetros en el proceso de elaboración podría llegar a mejorar alguno de estos aspectos.

## Referencias

- [Air95] Airoidi G., Ranucci T., Riva G. and Sciacca A. *The two-way memory effect in a 50 at% Ti-40 at% Ni-10 at% Cu alloy*. Journal of Physics: Condensed Matter **7**, 3709-3720 (1995)
- [Bha96] Bhattacharya K. and Kohn R.V. *Symmetry, texture and the recoverable strain of shape-memory polycrystals*. Acta materialia **44**, 529-542 (1996)
- [Dal01] Dalle F., *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6 (2001)

- [Lar98] Larnicol M., *Thèse de Doctorat*, Université Paris XI Orsay (1998)
- [Liu99] Liu Y. and Yang H. *The concern of elasticity in stress-induced martensitic transformation in NiTi*. Materials Science and Engineering **A260**, 240-245 (1999)
- [Lyn89] Lynch C.T. *Practical Handbook of Materials Science*. CRC Press (1989)
- [Miy86] Miyazaki S. and Otsuka K. *Deformation and transition behaviour associated with the R-phase in Ti-Ni alloys*. Metallurgical Transactions **17A**, 53-63 (1986)
- [Miy88] Miyazaki S. and Wayman C.M. *The R-phase transition and associated shape memory mechanism in Ti-Ni single crystals*. Acta metallurgica **36**, 181-192 (1988)
- [Mob90] Moberly W.J. and Melton K.N. *Ni-Ti-Cu shape memory alloys* en Engineering aspects of shape memory alloys, Ed. T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel y C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., 46-57 (1990)
- [Mob92] Moberly W.J, Duerig T.W., Proft J.L and Sinclair R. *Two-step martensitic transformations in TiNi(10% Cu) shape memory alloys*. MRS Symposium Proceedings **246**, 55-60 (1992)
- [Nam901] Nam T.H., Saburi T. and Shimizu K. *Cu-content dependence of shape memory characteristics in Ti-Ni-Cu alloys*. Materials Transactions JIM **31**, 959-967 (1990)
- [Nam902] Nam T.H., Saburi T., Kawamura Y. and Shimizu K. *Shape memory characteristics associated with the  $B2 \leftrightarrow B19$  and  $B19 \leftrightarrow B19'$  transformations in a Ti-40Ni-10Cu (at%) alloy*. Materials Transactions JIM **31**, 262-269 (1990)

- [Pon93] Pons J., Sade M., Lovey F.C. and Cesari E. *Pseudoelastic cycling and Two-Way Shape Memory Effect in  $\beta$  Cu-Zn-Al alloys with  $\gamma$  precipitates*. Materials Transactions JIM **34**, 888-894 (1993)
- [Ren01] Ren X., Miura N., Zhang J., Otsuka K., Tanaka K., Koiwa M., Suzuki T., Chumlyakov Y.I. and Asai M. *A comparative study of elastic constants of Ti-Ni-based alloys prior to martensitic transformation*. Materials Science and Engineering **A313**, 196-206 (2001)
- [Sab81] Saburi T. and Nenno S. *The shape memory effect and related phenomena*. Proceedings of International Conference on Solid-Solid Phase Transformation (H.I Aaronson, D.E. Laughlin, R.F. Sekerka and C.M. Wayman, eds.), The Metallurgical Society of AIME, New York (1981), 1455-1479
- [Sab98] Saburi T. *Ti-Ni shape memory alloys*, en Shape Memory Materials, Ed. K. Otsuka. y C.M. Wayman, Cambridge University Press (1998)
- [Seh01] Sehitoglu H., Karaman I., Zhang X., Vismanath A., Chumlyakov Y. and Maier H.J. *Strain-temperature behavior of NiTiCu shape memory single crystals*. Acta materialia **49**, 3621-3634 (2001)
- [She95] Shelyakov A.V., Bykovsky Y.A., Matveeva N.M. and Kovneristy Y.K. *Formation of two-way shape memory effect in Rapid-Quenched TiNiCu alloys*. Journal de Physique **IV-C8**, 713-716 (1995)
- [Sit00] Sittner P. and Novák V. *Anisotropy of martensitic transformations in modeling of shape memory alloy polycrystals*. International Journal of Plasticity **16**, 1243-1268 (2000)
- [Sta88] Stachowiak G.B. and McCormick P.G. *Shape memory behaviour associated with the R and martensitic transformations in a NiTi alloy*. Acta Metallurgica **36 (2)**, 291-297 (1988)



[Wea89] Weast R.C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press (1989)

# 6.- CRISTALIZACIÓN DE CINTAS AMORFAS DE Ni-Ti-Hf

## 1 Introducción

En secciones anteriores se han visto y citado experimentos y resultados relacionados con aleaciones con memoria de forma fabricadas mediante la técnica de *melt-spinning*. Muchos de los parámetros que se pueden modificar en el proceso de producción juegan un papel relevante en la calidad y resultado final de la cinta, y la velocidad de enfriamiento del material fundido, fundamentalmente controlada por la temperatura del líquido eyectado y la velocidad de la rueda. La variación de ésta puede influir significativamente en parámetros como el tamaño de grano de las cintas cristalinas, aunque los efectos dependen también, como es obvio, del material que solidifica [INC99]. Algunas de las aleaciones de base NiTi muestran una gran facilidad para amorfizarse mediante este proceso de fabricación, con lo que el producto final carece de transformación martensítica y, por tanto, de los efectos peculiares derivados de ella.

Tecnológicamente, la relativa facilidad con la que se puede fabricar material amorfo mediante *melt-spinning* resulta ser muy atractiva. De hecho, las técnicas de solidificación rápida se desarrollaron en un principio para la elaboración de metales amorfos o quasicristalinos. Por otra parte, la obtención de aleaciones con memoria de forma en cintas inicialmente amorfas puede resultar un inconveniente, ya que éstas requieren tratamientos térmicos adicionales antes de ser utilizadas. Sin embargo, desde el punto de vista científico, resulta interesante poder controlar y modificar el tamaño de grano de las cintas mediante el proceso de cristalización de una manera sencilla. El tamaño normal de los granos en las aleaciones convencionales de base Ni-Ti es del orden de varias decenas de  $\mu\text{m}$  y la reducción de un orden de magnitud de este valor resulta, a menudo, complicado. La disminución del tamaño de grano en las aleaciones con memoria de forma se ha visto asociado frecuentemente con la mejora de sus

propiedades mecánicas en general, lo que puede comportar mejoras en las propiedades funcionales del material. Aparte de estas mejoras prácticas, también resulta interesante saber cómo se desarrolla la transformación martensítica en granos extremadamente pequeños, mucho más fáciles de obtener a partir de la cristalización de materiales amorfos. Es precisamente este interés el que ha hecho aparecer numerosos trabajos sobre el proceso de cristalización en materiales amorfos fabricados mediante esta técnica de solidificación rápida. La mayoría de estos trabajos en aleaciones de la familia del Ni-Ti se han realizado con aleaciones de  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  [Shi96, Rös99], encontrando muy pocos trabajos con otros tipos de composiciones.

El proceso de cristalización de material amorfo no es único y la manera en que éste se realiza puede influir notablemente en la microestructura del material. Sin embargo, ya se ha visto que pequeñas variaciones en la microestructura pueden afectar marcadamente la transformación martensítica. En este capítulo se mostrarán algunos ejemplos de cómo pueden influir las condiciones de cristalización en la transformación martensítica, así como también se podrán observar algunas de las características de las cintas amorfas obtenidas mediante *melt-spinning*. Las aleaciones estudiadas se han fabricado a partir de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ , al que se ha añadido Re a costa del Ni. La motivación inicial para añadir este elemento era obtener aleaciones con memoria temperaturas de transformación alta y propiedades mecánicas mejoradas respecto la composición sin Re. Asimismo también se esperaba observar una posible separación de la transformación martensítica mediante la aparición de la fase R.

## 2 Procedimiento experimental

Las cintas de Ni-Ti-Hf-(Re) fueron fabricadas mediante la técnica de *melt-spinning* a partir de aleaciones previamente elaboradas en un horno de inducción y posterior templado en agua. A continuación, fragmentos de ese material fueron introducidos en un tubo de cuarzo bajo atmósfera de helio y, una vez fundido, eyectado a 200 hPa a través de un orificio situado a 0.15 – 0.2 mm sobre la rueda (19 m/s). Los parámetros más significativos de las cintas, cuya anchura es de mm, están incluidos en la tabla 1:

**Tabla 1.** Composiciones nominal y experimental (IC plasma), temperatura de eyección, material de la rueda, anchura y grosor de las cintas estudiadas en este capítulo.

Comp. nom. (%at.)	Comp. exp. (%at.)	Temp. (°C)	Material rueda	Grosor (μm)	Anchura (mm)
Ni <sub>50</sub> Ti <sub>32</sub> Hf <sub>18</sub>	Ni <sub>50.9</sub> Ti <sub>31.8</sub> Hf <sub>17.3</sub>	1380	Cu(Co-Be)	30	9.5
Ni <sub>49.8</sub> Ti <sub>32</sub> Hf <sub>18</sub> Re <sub>0.2</sub>	Ni <sub>51.4</sub> Ti <sub>30.5</sub> Hf <sub>17.9</sub> Re <sub>0.2</sub>	1430	Cu(Co-Be)	40	12.1
Ni <sub>49.8</sub> Ti <sub>32</sub> Hf <sub>18</sub> Re <sub>0.2</sub>	Ni <sub>53.4</sub> Ti <sub>27.6</sub> Hf <sub>18.8</sub> Re <sub>0.2</sub>	1430	Cu-Cr	35	12.3
Ni <sub>49.5</sub> Ti <sub>32</sub> Hf <sub>18</sub> Re <sub>0.5</sub>	Ni <sub>49.5</sub> Ti <sub>32.5</sub> Hf <sub>17.5</sub> Re <sub>0.5</sub>	1430	Cu(Co-Be)	30	8.7
Ni <sub>49.5</sub> Ti <sub>32</sub> Hf <sub>18</sub> Re <sub>0.5</sub>	Ni <sub>49.5</sub> Ti <sub>32.4</sub> Hf <sub>17.6</sub> Re <sub>0.5</sub>	1430	Cu-Cr	40	11.3
Ni <sub>48</sub> Ti <sub>32</sub> Hf <sub>18</sub> Re <sub>2</sub>	Ni <sub>46.8</sub> Ti <sub>30.5</sub> Hf <sub>20.5</sub> Re <sub>2.2</sub>	1430	Cu(Co-Be)	55	7.6
Ni <sub>48</sub> Ti <sub>32</sub> Hf <sub>18</sub> Re <sub>2</sub>	Ni <sub>47.9</sub> Ti <sub>32.2</sub> Hf <sub>17.7</sub> Re <sub>2.2</sub>	1430	Cu-Cr	50	7.2

Las medidas de calorimetría se realizaron con trozos de cinta encapsuladas en crisoles de aluminio, para asegurar un buen contacto térmico, y las mayoría de rampas en temperatura se llevaron a cabo a un ritmo de 20 °C/min. Para los experimentos de cristalización se hicieron los ciclos de medida convencionalmente y, posteriormente, mediante rampas rápidas (200 °C/min) se llevaba las muestras a temperaturas cercanas a la de cristalización (480 ó 500 °C) durante tiempos determinados. Las cristalizaciones completas hechas en el DSC se llevaron a cabo también mediante rampas rápidas, siendo la temperatura final 600 °C, o bien mediante una rampa a 20 °C/min, registrando el proceso de cristalización.

Las cristalizaciones de las muestras de Ni-Ti-Hf-(Re) para difracción de rayos X se hicieron en un baño de sales durante 1 minuto a 550 °C. Para microscopía se emplearon muestras cristalizadas en el baño de sales y en el DSC.

Los discos de 3 mm para los experimentos de microscopía se cortaron mediante una perforadora y posteriormente fueron adelgazadas electrolíticamente con una mezcla de un 30 % de ácido nítrico y un 70 % de metanol. El microscopio utilizado para las observaciones fue el Hitachi H600 operando a 100 kV.

Para las difracciones de rayos X se emplearon los equipos Siemens D5000, tanto el de temperatura ambiente como el de alta temperatura. El espectro registrado con el

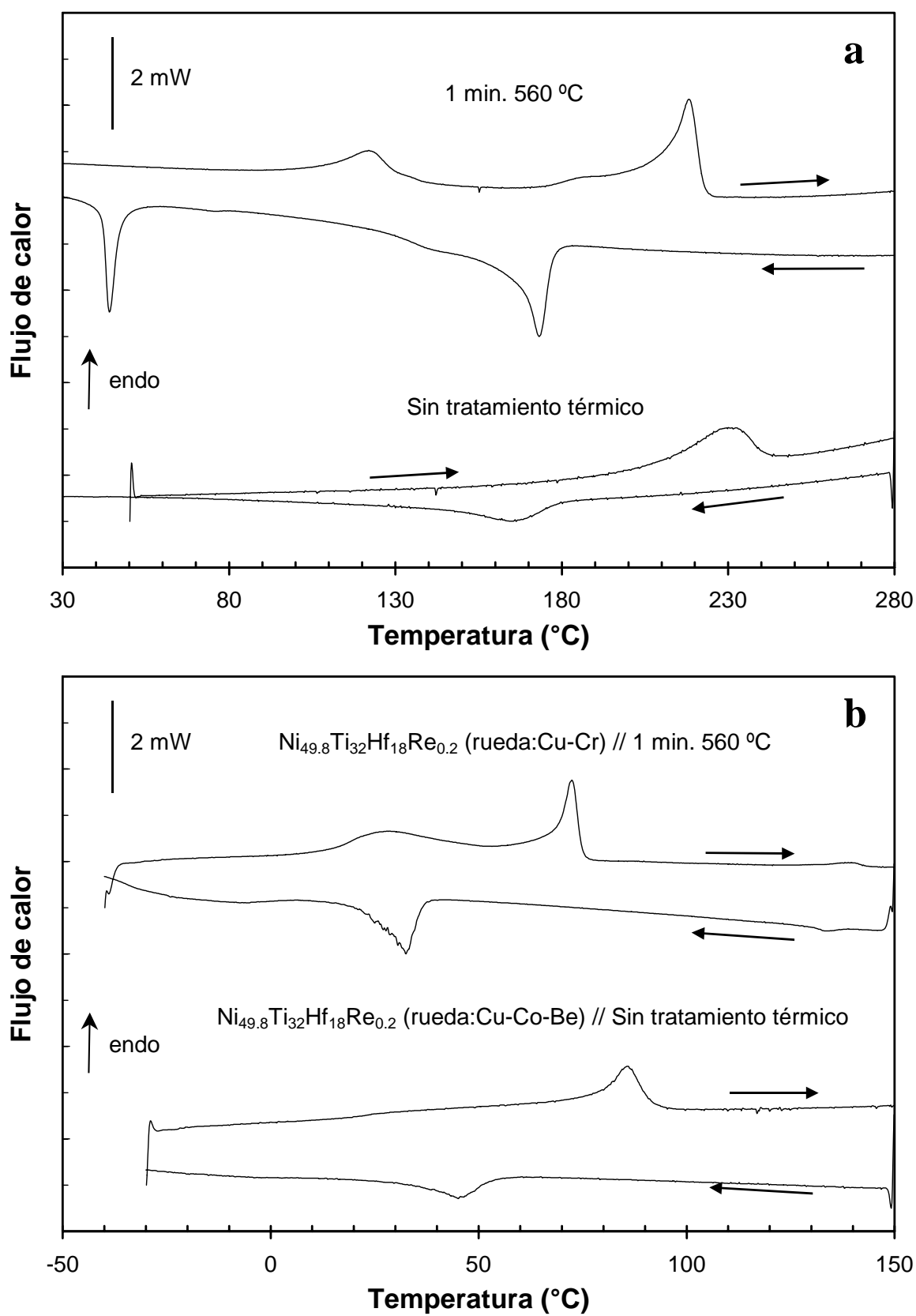
aparato a temperatura ambiente va desde los 10° hasta los 120° (para 2θ), en intervalos de 0.05° durante 4 segundos para las muestras sin cristalizar. El rango de ángulos analizado con el aparato de alta temperatura es de 20 a 90 °, aunque una vez determinada la zona con mayores cambios en temperatura se repitieron los experimentos entre 35 y 50 °, registrando durante 30 s en cada temperatura escogida (temperatura ambiente, 150 °C, 250 °C, 100 °C y temperatura ambiente de nuevo).

### 3 Resultados y discusión

#### 3.1 Ni-Ti-Hf-(Re)

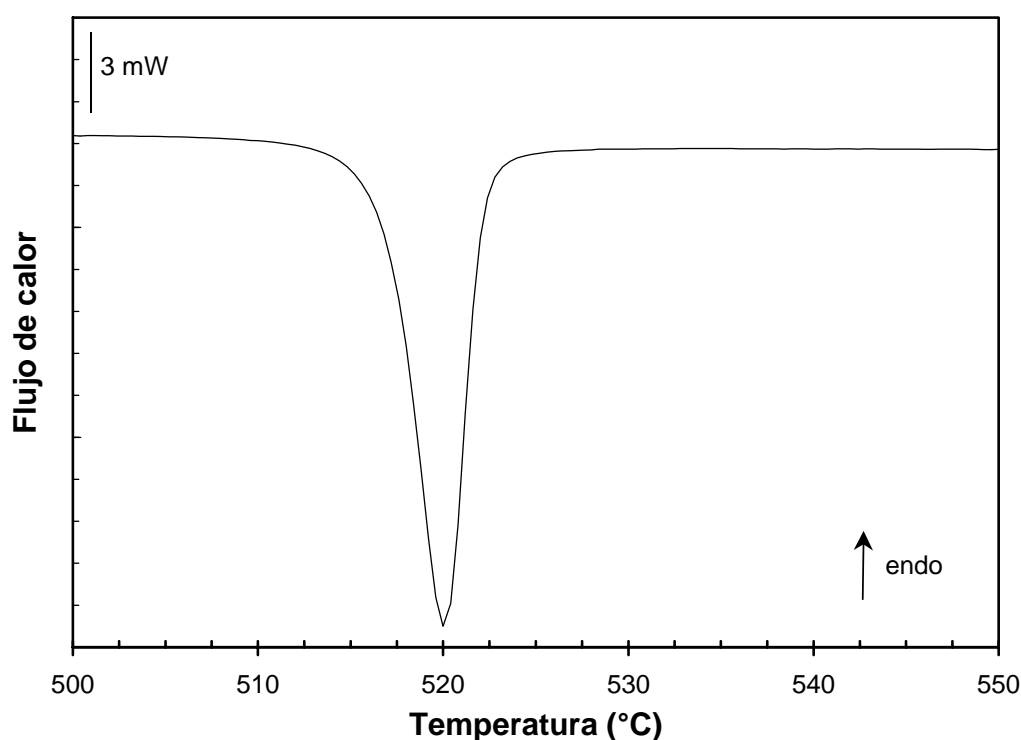
##### 3.1.1 Calorimetría

Los ciclos de las cintas sin ningún tratamiento térmico realizados en el calorímetro muestran un comportamiento diferente en función de la cantidad de Re que tienen. Sólo las cintas de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  y  $\text{Ni}_{49.8}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Re}_{0.2}$  presentan un pico claro en el DSC con cambios de entalpía de la transformación en torno a los 6 J/g en la transformación y 8 J/g en la retransformación para el caso de Ni-Ti-Hf (figura 1.a), o valores no mayores que 3 y 5 J/g para el caso con 0.2 % de Re en las transformaciones directa e inversa respectivamente (figura 1.b), curvas sin tratamiento térmico en ambas aleaciones. Estos valores son pequeños si los comparamos con los más de 20 J/g de la aleación Ni-Ti-Hf estudiada en el capítulo 3, también fabricada mediante *melt-spinning*, lo que hace pensar que la transformación en estas cintas podría no ser completa. Para las cintas con 0.5 y 2 % at. de Re no se han podido distinguir picos de transformación en el rango de temperatura del aparato utilizado (-40 °C). En [Dal00] se muestran las temperaturas de transformación y cambios de entalpías asociadas a estas cintas medidas con un calorímetro con un rango de trabajo, por debajo de temperatura ambiente, mayor que el nuestro. Los valores obtenidos en ese trabajo son del mismo orden (cuando es posible compararlos) que los obtenidos en nuestros experimentos, así como también se evidencia la falta de transformación en las cintas con un 2 % de Re y en la cinta con un 0.5 % solidificada en la rueda de Cu-Co-Be.



**Figura 1.** Ciclos realizados en el DSC correspondientes a la cinta de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  (a) y de  $\text{Ni}_{48.8}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Re}_{0.2}$  (b), con y sin el tratamiento de cristalización en el baño de sales.

Una de las opciones para explicar que la transformación no sea completa (y manifieste un cambio de entalpía significativamente más pequeño) es que haya parte de material amorfo en la cinta. Aunque existen métodos directos para comprobar la presencia de material amorfo como la microscopía de transmisión de electrones o la difracción de rayos X (ambos métodos han confirmado la existencia de zonas amplias sin cristalizar en la aleación sin ningún tratamiento térmico, como se verá más adelante) otra posibilidad para comprobar este hecho es registrar en el calorímetro un calentamiento hasta temperaturas elevadas, observando si se detecta un pico de cristalización. Este experimento se ha realizado para todas las cintas mediante un calentamiento a 20 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C, y en todas ellas se pudo detectar este fenómeno. Las temperaturas del pico de cristalización que se han obtenido son 520, 520, 521 y 526 °C para las cintas con 0, 0.2, 0.5 y 2 % respectivamente, lo que muestra una ligera dependencia de la cantidad de renio existente en la matriz, a pesar de que todos los valores sean parecidos entre sí. En la figura 2 es posible observar un termograma de la cinta de  $\text{Ni}_{49.8}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Re}_{0.2}$  solidificada en la rueda de Cu-Co-Be en el que se muestra el pico de cristalización producido mediante una rampa de calentamiento a 20 °C/min en el DSC.



**Figura 2.** Termograma de la cinta de  $\text{Ni}_{49.8}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Re}_{0.2}$  en el que se puede observar el pico de cristalización producido en un calentamiento a 20 °C/min.

El proceso de cristalización se ha realizado mediante rápidos calentamientos (200 °C/min) hasta 600 °C en el DSC, mediante rampas a 20 °C/min hasta 600 °C y tratamientos en un baño de sales fundidas a 560 °C durante un minuto, obteniendo resultados calorimétricos equivalentes tras cualquiera de los tres tipos de cristalización. En [Shi96] ya se había observado que la microestructura de una aleación era independiente de la temperatura a la cual se produce la cristalización, siempre que ésta estuviese por encima de la temperatura de cristalización (la del pico del calorímetro).

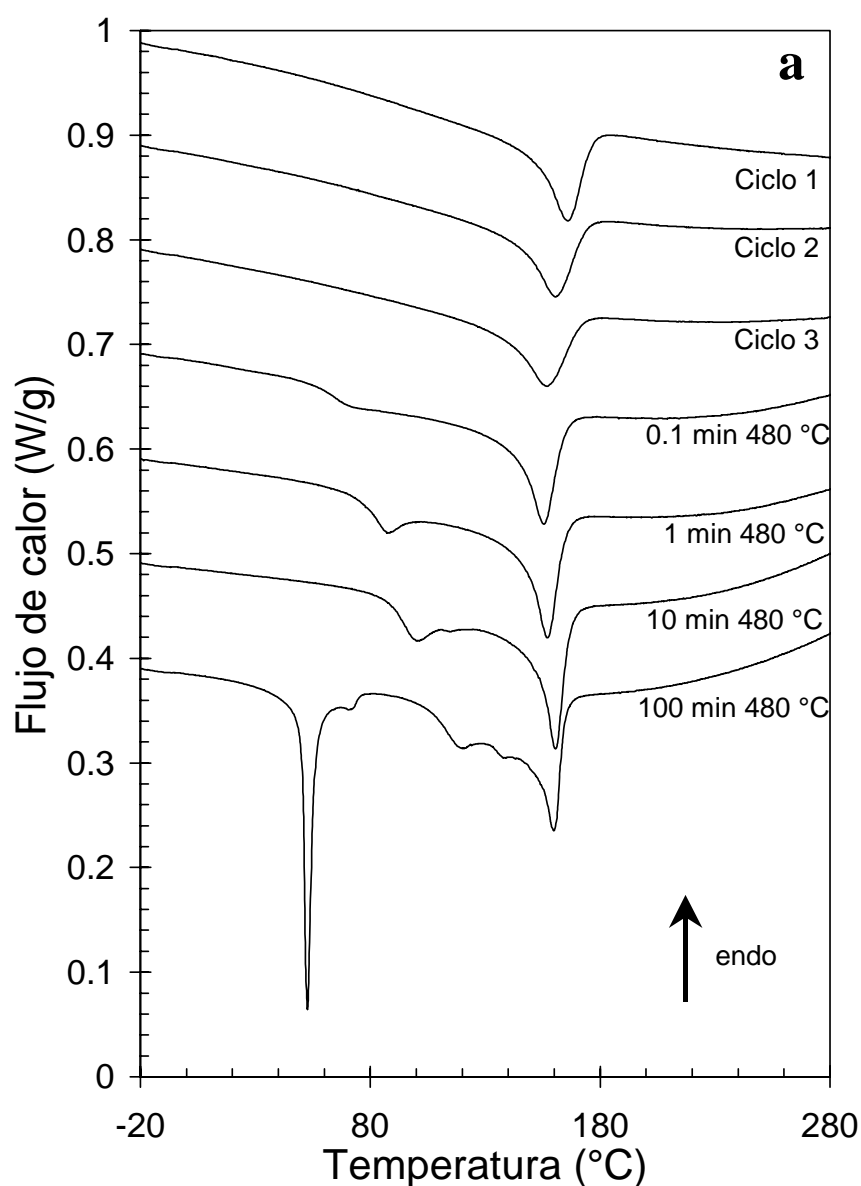
Tras el proceso de cristalización, sólo las cintas de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  y de  $\text{Ni}_{49.8}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Re}_{0.2}$  presentan transformación en el rango de temperaturas accesible en el DSC utilizado (cuyos termogramas, después de cristalizar en un baño de sales, están representados en la figura 1). Así como la cinta cristalizada sin Re parece tener una transformación completa (aunque separada en dos picos cuya energía suman 18 J/g), no pasa lo mismo con la que tiene un 0.2 % at. de renio, en la que el segundo pico no aparece en el calorímetro utilizado enfriando hasta -40 °C. Asimismo, en [Dal01] aparecen termogramas de esa misma aleación cristalizada mostrando parte de la transformación por debajo de -100 °C. Por tanto la única cinta que parece que podemos estudiar con mayor detalle es la cinta  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$ . Además, al haber obtenido el fenómeno de estabilización de martensita en otra cinta de la misma composición nominal esta composición es la que resulta más atractiva para ser estudiada con mayor profundidad.

Por tanto es con esta última cinta con la que se han realizado algunos experimentos adicionales de cristalización por debajo de la temperatura nominal de cristalización (la del pico obtenido en el calorímetro). Las temperaturas escogidas son 480 y 500 °C y los termogramas obtenidos después de pasar un determinado tiempo a esas temperaturas están representadas en las figuras 3 y 4 para las transformaciones directa e inversa, respectivamente.

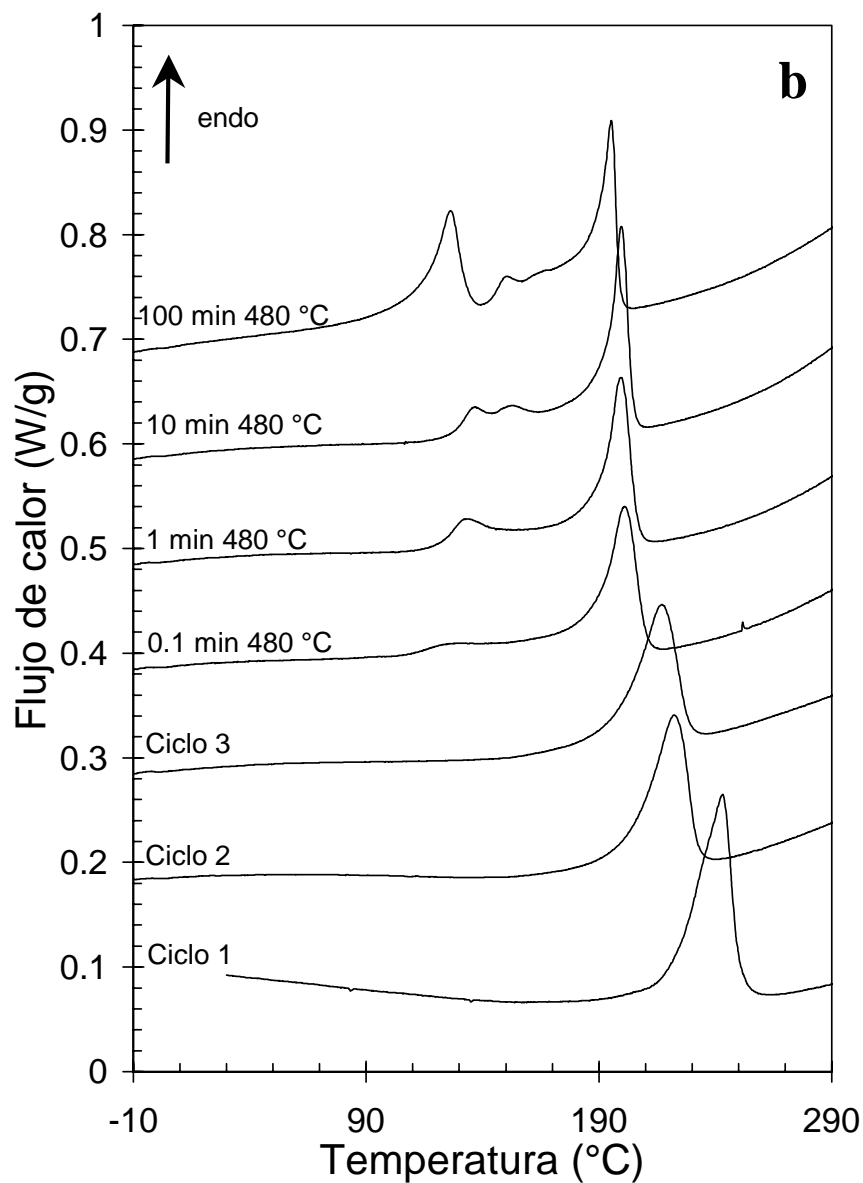
El envejecimiento a 480 °C provoca la temprana aparición, de una manera suave, de un pico extra que se aproxima al pico principal de la transformación a medida que incrementamos el tiempo del tratamiento térmico. Cuando llegamos a los 100 minutos aparece un pico abrupto a temperaturas notablemente más bajas que el resto de la



transformación, el cual representa una fracción energética importante respecto al total de la transformación. En este estado, el comportamiento calorimétrico ya es muy parecido al obtenido con la cristalización a 560 °C en un baño de sales (figura 1.a), en un calentamiento rápido en el DSC (a 200 °C/min) o mediante una rampa a 20 °C/min hasta 600 °C. El comportamiento de la transformación inversa es muy similar al de la transformación directa, siendo la única diferencia significativa entre ambas que la histéresis entre los picos que se producen a temperatura baja es más grande que la de los picos iniciales (en el sentido que están antes del tratamiento térmico), los cuales tienen lugar a temperaturas más altas. El hecho de que la histéresis sea mayor puede significar que la transformación sea de una martensita diferente o que, siendo la misma martensita



**Figura 3.a.**



**Figura 3.** Seguimiento de la transformación directa (a) e inversa (b) en el Ni-Ti-Hf mediante calorimetría durante el proceso de cristalización a 480 °C. Los valores del tiempo a 480 °C en el DSC son nominales.

tenga mayores dificultades en transformar. En términos del balance energético esto implicaría que el término friccional para esta parte de la transformación que aparece con la cristalización es notablemente mayor. Otra posibilidad es que variase el término elástico del balance energético, lo que indicaría un diferente acomodación de las placas de martensita.

Los resultados de la cristalización a 500 °C son muy similares a los obtenidos a 480 °C, con la diferencia de que el tiempo requerido para observar los mismos fenómenos es menor, como corresponde a un proceso térmicamente activado. La forma de los termogramas es muy similar y, por tanto cabe pensar en una evolución microestructural parecida. La diferencia más notable está en el termograma correspondiente a 300 minutos a 500 °C, en el que parece que el pico inicial comienza a descomponerse. Después de los resultados vistos en el capítulo 3, cabe pensar que un tiempo excesivo a temperaturas elevadas y cercanas a las temperaturas de recristalización, como puede ser 500 °C, puede desencadenar rápidos fenómenos difusivos en el material, como la precipitación, que modifiquen de manera considerable

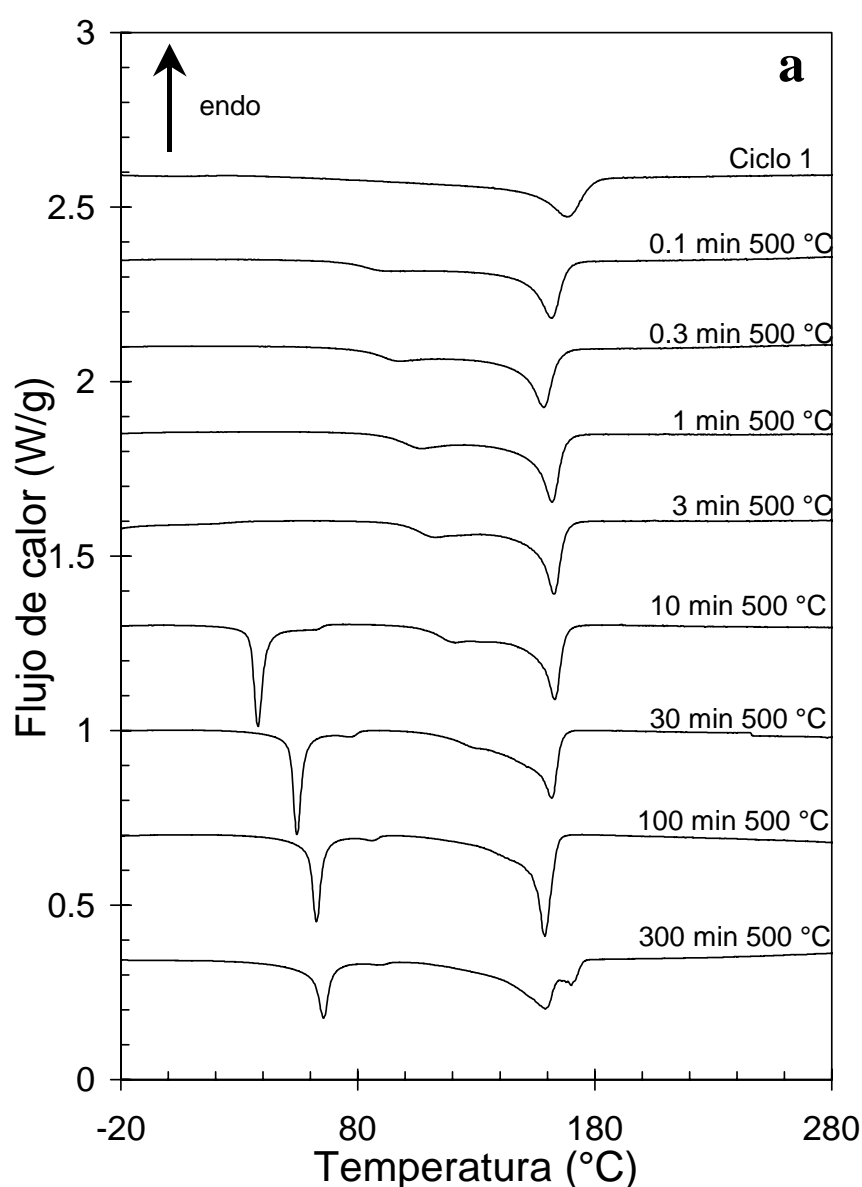
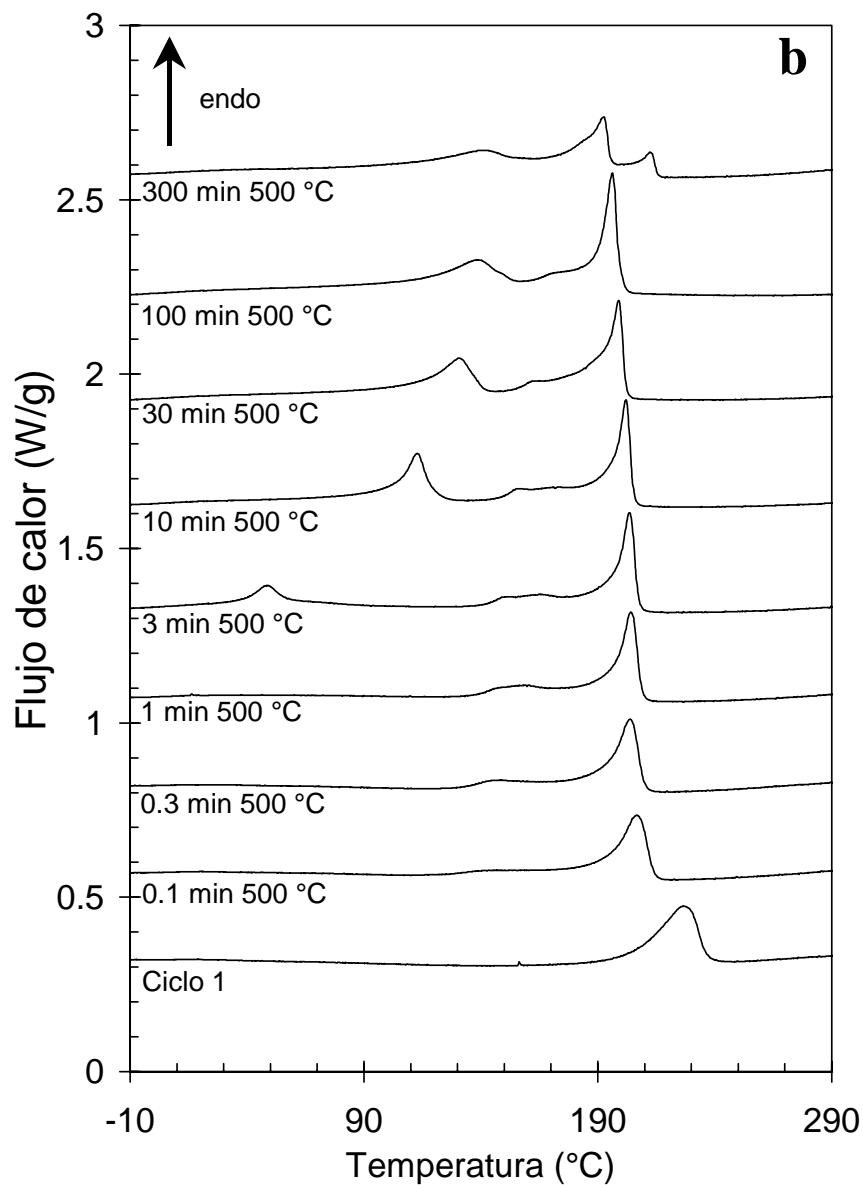


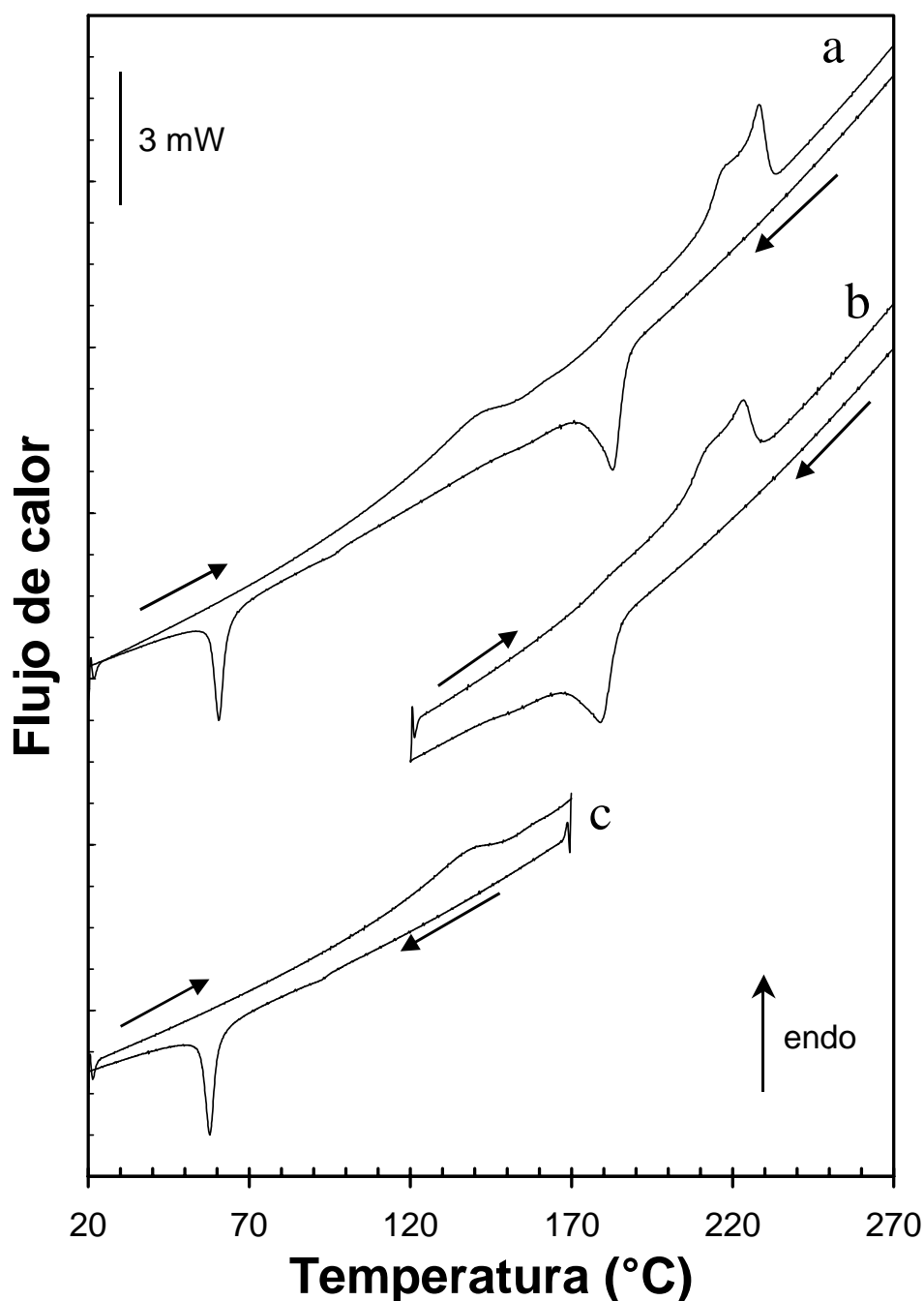
Figura 4.a.



**Figura 4.** Evolución de la transformación directa (a) y la retransformación en el Ni-Ti-Hf mediante calorimetría durante el proceso de cristalización a 500 °C. Al igual que en la figura 3, los tiempos a 500 °C son nominales.

la transformación martensítica. Los termogramas correspondientes a la transformación inversa sufren una evolución análoga a los de la directa, con el mismo efecto del caso anterior en el que la histéresis del pico grande aparecido en la cristalización es mucho mayor.

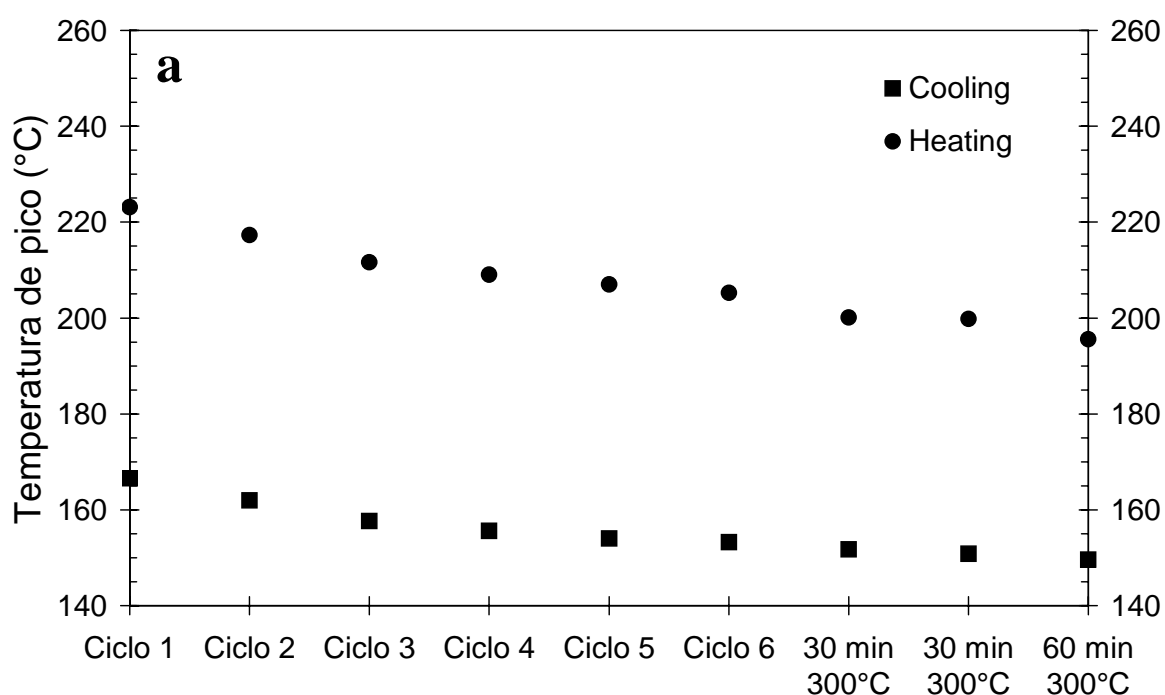
De manera complementaria se hicieron unos ciclos parciales para comprobar que los picos a temperaturas altas y bajas obtenidos en los enfriamientos y calentamientos están asociados por parejas a la transformación directa e inversa, respectivamente, cosa que por otra parte se ha dado por evidente tras el estudio de la evolución en la

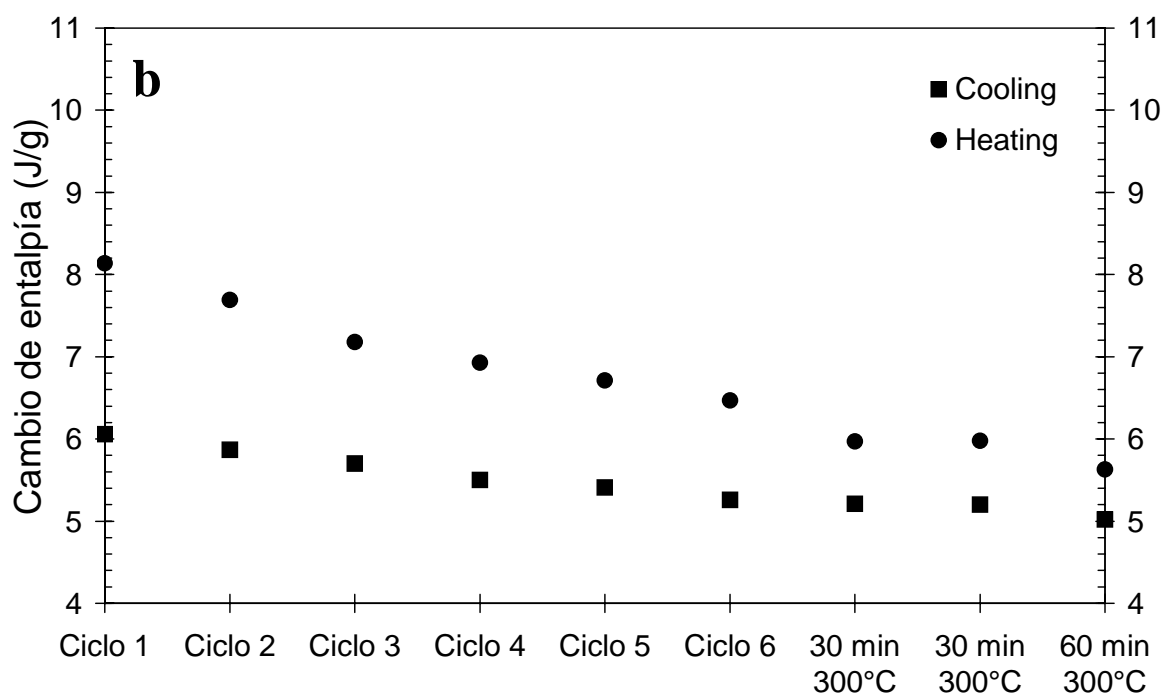


**Figura 5.** Ciclos parciales realizados en la cinta de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  mostrando la transformación completa en una muestra cristalizada mediante una rampa a 200 °C/min hasta 600 °C en el DSC (a), la parte de la transformación que se produce a más alta temperatura (b) y la que se produce a bajas temperaturas (c).

cristalización a 480 y 500 °C. En la figura 5.a se puede observar una transformación y retransformación completas, mientras que en 5.b se ve como posteriormente al enfriamiento hasta 120 °C (cuando el primer pico de la transformación se ha completado) se desarrolla el pico de alta temperatura de la transformación inversa al calentar. Si desde temperatura ambiente calentamos hasta 170 °C (donde el pico de baja temperatura de la transformación inversa se ha completado), el enfriamiento posterior nos muestra que el pico a más baja temperatura de la transformación directa también es completo (figura 5.c). Por tanto, queda comprobado que la transformación se produce en dos partes separadas una de la otra, una a alta y otra a baja temperatura.

Finalmente, para acabar el apartado de calorimetría, cabe destacar una serie de experimentos, que se realizaron en la cinta de Ni-Ti-Hf para comprobar si el comportamiento bajo envejecimiento a temperaturas moderadas era similar al de la cinta de la misma composición descrito en el capítulo 3. Se realizaron algunos ciclos hasta 300 °C y envejecimientos a esta temperatura durante tiempos cortos, tras los que sólo es posible apreciar un pico en los termogramas, con lo que se puede afirmar que en los tiempos considerados de envejecimiento a 300 °C no se produce cristalización ni cambios en la microestructura de la aleación, como se verá posteriormente. La evolución de las temperaturas de transformación y las entalpías es diferente si la cinta





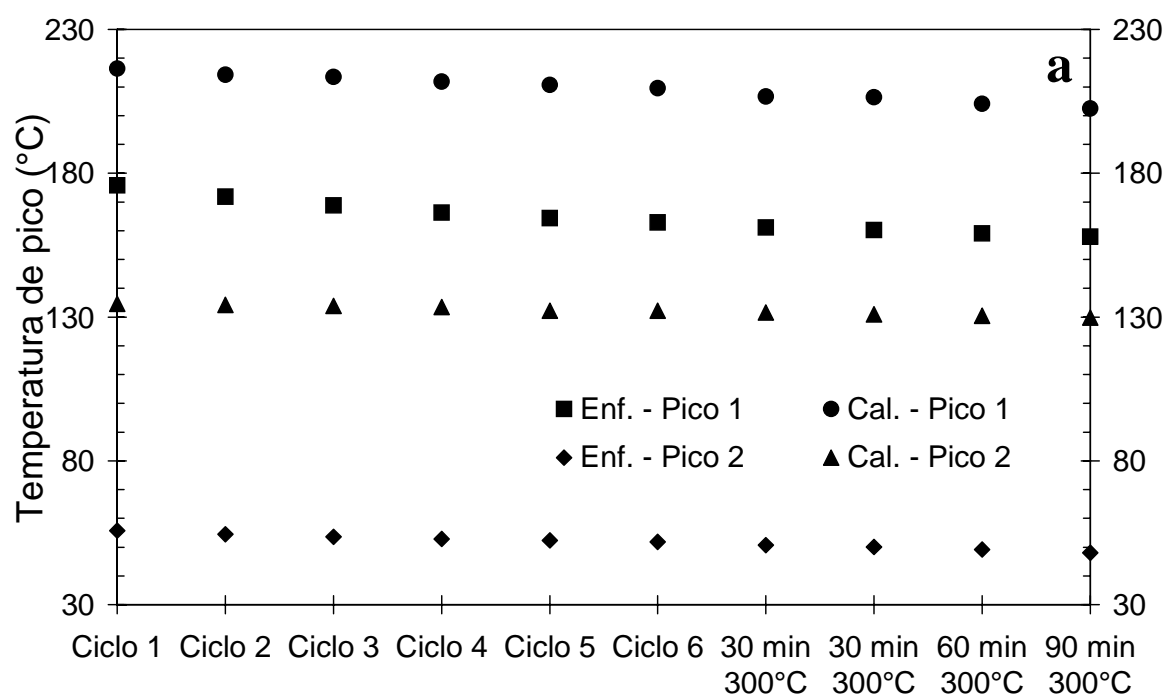
**Figura 6.** Evolución de la temperatura del pico (a) y el cambio de entalpía (b) en función del ciclado y del envejecimiento a 300 °C para la cinta de Ni-Ti-Hf sin tratamiento térmico previo (antes de cristalizar).

está cristalizada completamente o no (figuras 6 y 7, las cuales corresponden a muestras distintas).

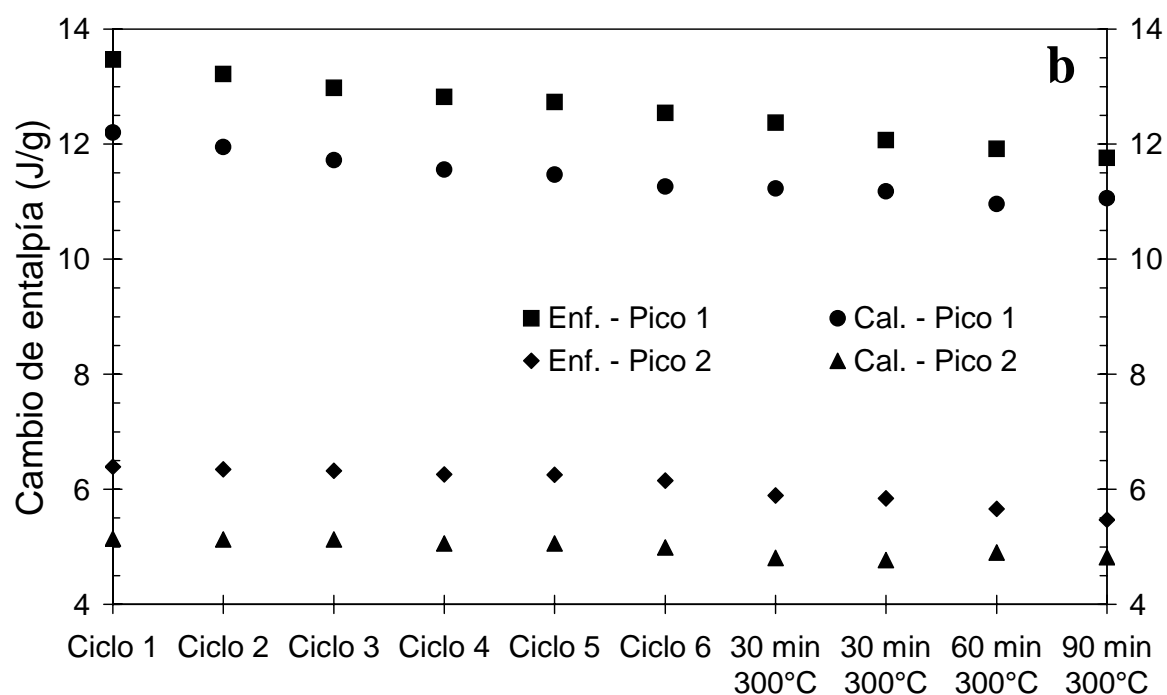
En el caso de que la cinta no se haya sometido a ningún tratamiento térmico (figura 6) la evolución con el ciclado (que en la gráfica corresponde a los primeros puntos, llamados ciclos 1-6) tiende a hacer decrecer las temperaturas de transformación y el cambio de entalpía. Al igual que ya se explicó en el capítulo 3, debido a que el ciclado no hace ningún efecto significativo una vez envejecida la muestra a 300 °C durante 30 minutos (no es posible establecer ninguna diferencia en la figura 6 entre los dos ciclos consecutivos, representados con el nombre 30 min 300 °C, realizados después de ese tratamiento térmico), cabe suponer que en realidad no es el ciclado el responsable de los cambios calorimétricos que sufre la muestra en estos experimentos, sino el tiempo que pasa envejeciéndose en austenita mientras se realizan los ciclos. Después de 30 minutos más a 300 °C vuelve a detectarse una bajada de las temperaturas de transformación, lo que confirma la idea de que es el envejecimiento en austenita el responsable de esta disminución en las temperaturas de transformación. Esta conclusión es la misma que la extraída en los experimentos realizados en el capítulo 3. Por otro

lado, los valores en la disminución de la temperatura de transformación son del mismo orden que los que se apreciaban en el comportamiento de la cinta de Ni-Ti-Hf del capítulo 3. También los tiempos de envejecimiento acumulados durante el ciclado pueden ser comparados a los efectos de envejecimientos cortos a 300 °C realizados en aquella aleación. La pérdidas de la entalpía de la transformación son igualmente comparables a los valores ya obtenidos para la cinta totalmente cristalina del capítulo 3 en el estado inicial. Un aspecto que puede llamar la atención en la figura 6 es la diferencia notable en las energías de transformación que existe entre los registros de la transformación directa e inversa. El hecho de tener picos extremadamente anchos y no muy altos, dificulta enormemente la detección de el inicio/final de la transformación en el calorímetro. Por otra parte la determinación de una buena línea de base en esas condiciones, dificultada más aún porque ésta no sea totalmente rectilínea, puede explicar gran parte de las diferencias existentes entre el cambio de entalpía existente entre los termogramas correspondientes a los calentamientos y a los enfriamientos.

Cuando el material está cristalizado, la evolución también tiende a decrecer las temperaturas de transformación y el cambio de entalpía (figura 7), pero no de una manera tan marcada. En este caso parece como si el tiempo que ha estado envejeciéndose a temperaturas altas, no sólo ha provocado la cristalización de la cinta,







**Figura 7.** Seguimiento de la variación de la temperatura de pico (a) y el cambio de entalpía (b) en función del ciclado y del envejecimiento a 300 °C para la cinta de Ni-Ti-Hf cristalizada en el DSC a 20 °C/min hasta 600 °C.

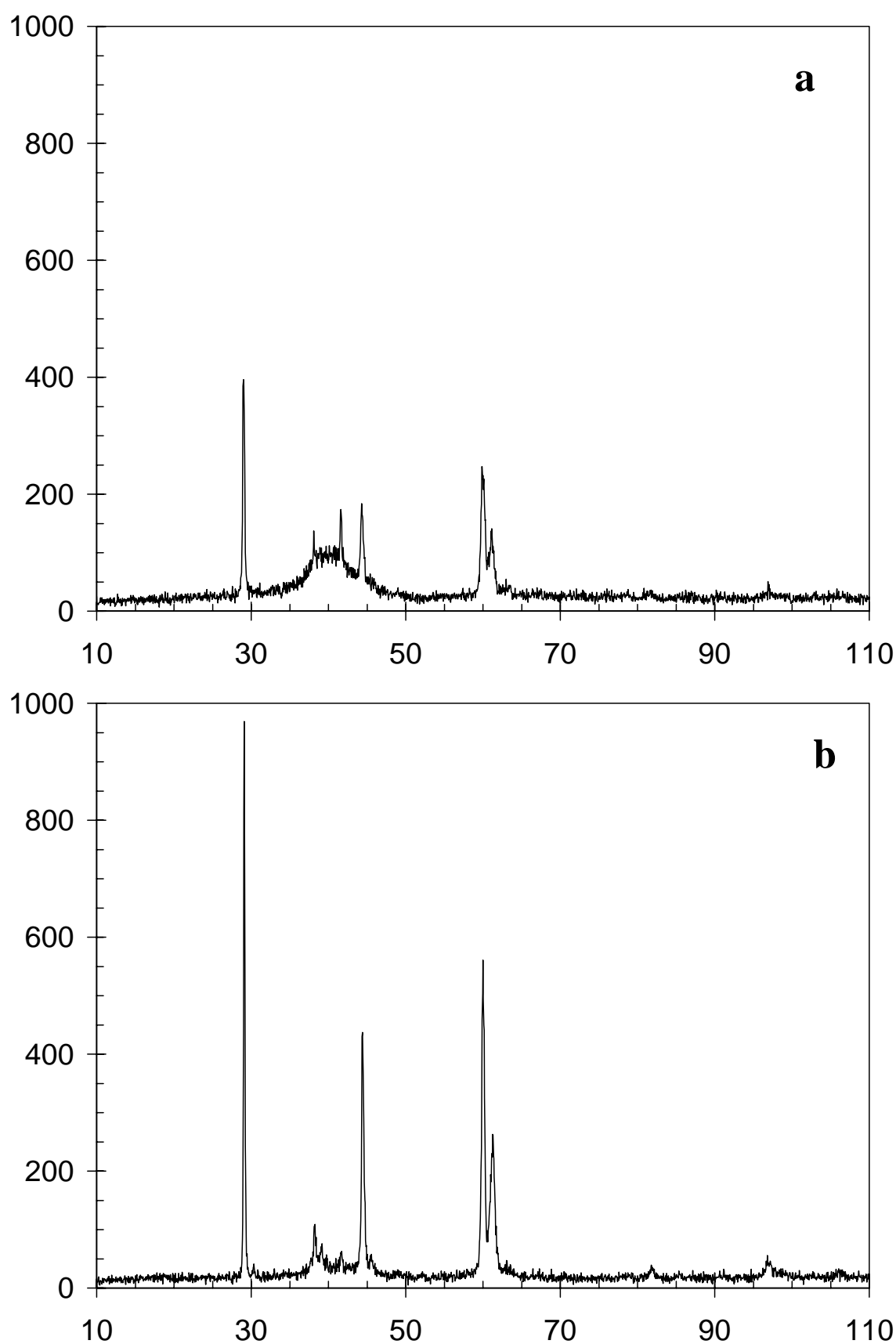
sino que ha realizado los cambios microestructurales pertinentes para que el envejecimiento realizado posteriormente, bien mediante el ciclado hasta 300 °C en el calorímetro, bien mediante tratamientos térmicos específicos a 300 °C, no sea tan efectivo como en la cinta sin tratamiento térmico inicial. Después de estos resultados se esperaba encontrar alguna diferencia microestructural mediante microscopía que, como se verá posteriormente, no se ha detectado. Otro aspecto relacionado con la figura 7 que resulta interesante comentar, es el hecho de que el cambio de entalpía de la transformación durante el enfriamiento sea mayor que la de la retransformación durante el calentamiento. Aunque podría deberse a un problema experimental, parece bastante factible que sea debido a un aumento en los términos friccionales del balance termoelástico, lo que provoca que la contribución “exo” en la transformación se vea incrementado. Esta idea es bastante atractiva, especialmente después de observar la microestructura de la aleación, la cual aparece en una sección posterior.

### 3.1.2 Difracción de rayos X

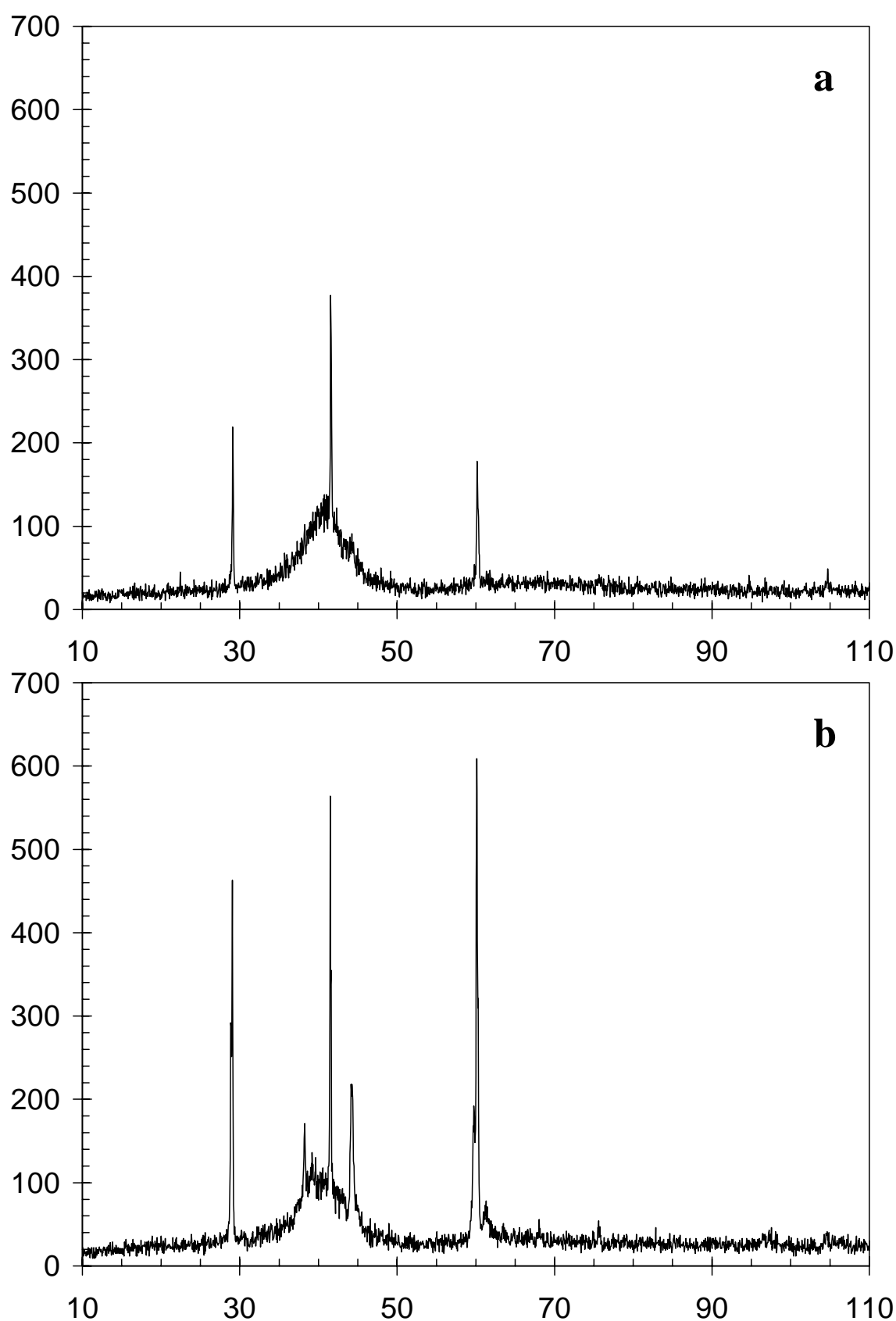
Ya se ha visto con anterioridad que la inhomogeneidad microestructural de las cintas es un factor a tener en cuenta. De hecho, el problema de la falta de uniformidad en las aleaciones fabricadas mediante *melt-spinning* no se reduce únicamente a la microestructura, también es un hecho que se pone de manifiesto macroscópicamente. Así, por ejemplo, es posible encontrar diferencias de grosor entre unas zonas de las cintas y otras, la calidad del material, el aspecto visual,... Una de las diferencias que pueden verse a simple vista es la apariencia que presenta una u otra cara de las cintas. En parte es lógico pensar en el hecho de que en la solidificación una de las caras está en contacto con la rueda (que llamaremos superficie de la rueda a partir de ahora), mientras que otra está al aire (superficie libre), y eso puede influir de manera que, incluso visualmente, sean detectables ciertas diferencias.

Parece interesante poder evaluar las diferencias entre ambas caras de las cintas de una manera más científica que no “a ojo” y la difracción de rayos X es una de las técnicas potencialmente utilizable. En las figuras 8-11 se observan los difractogramas tomados para las cintas de Ni-Ti-Hf-(Re) para cada una de las caras de las cintas escogidas.

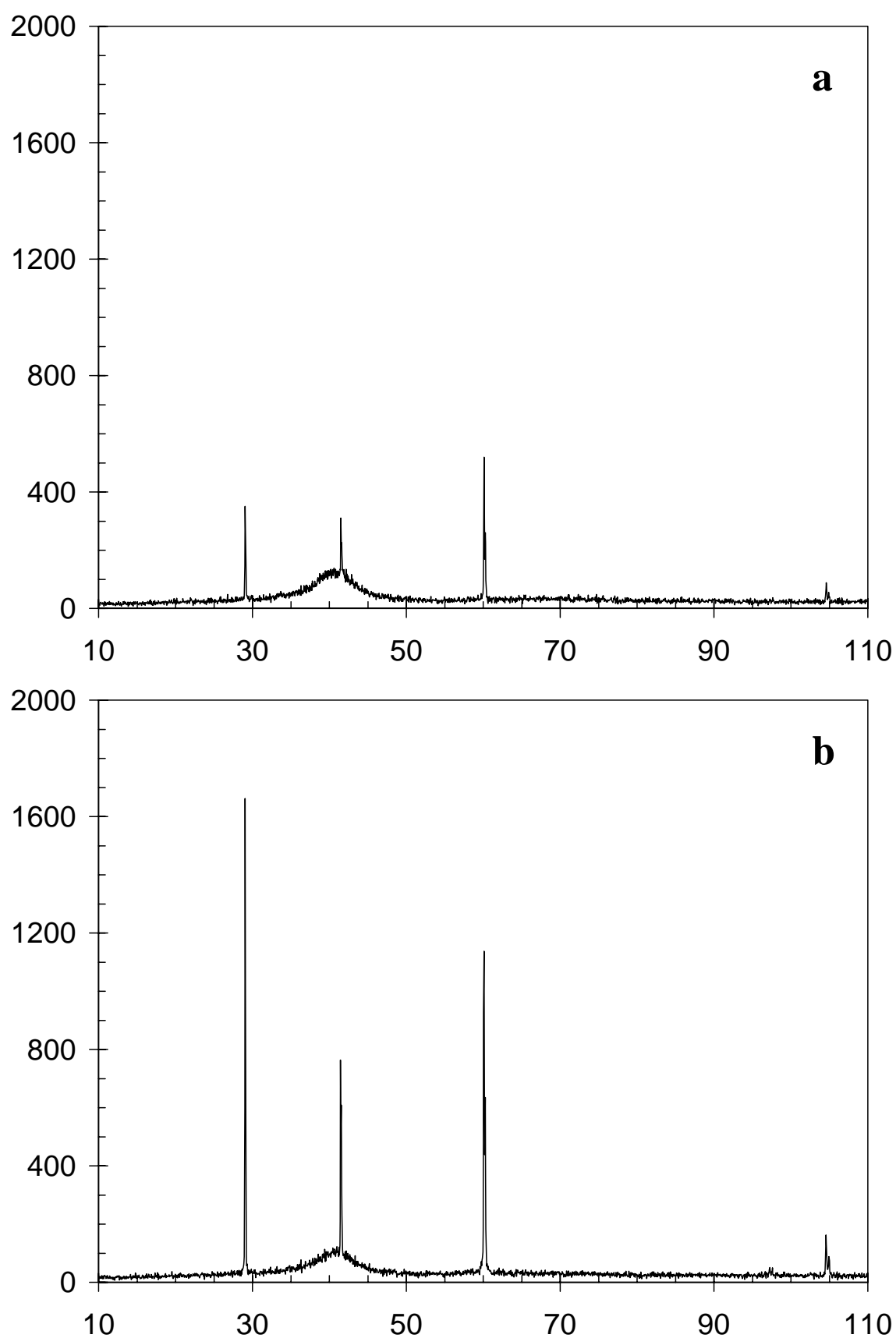
En ocasiones, algunas cintas presentan mayores diferencias entre sus caras que otras, cosa que es posible observar de manera visual. Habitualmente, los difractogramas realizados en las caras que han solidificado sobre la rueda presentan picos cristalinos menos intensos, así como un ancho pico en torno a los 40 °, lo que señala la presencia de material amorfo. Las caras opuestas suelen tener picos cristalinos más altos, y el pico correspondiente al material amorfo suele ser menos pronunciado. De esta manera parece evidente que las caras que se han solidificado en contacto con la rueda tienden a contener más cantidad de material amorfo que la cara que se ha solidificado al aire.



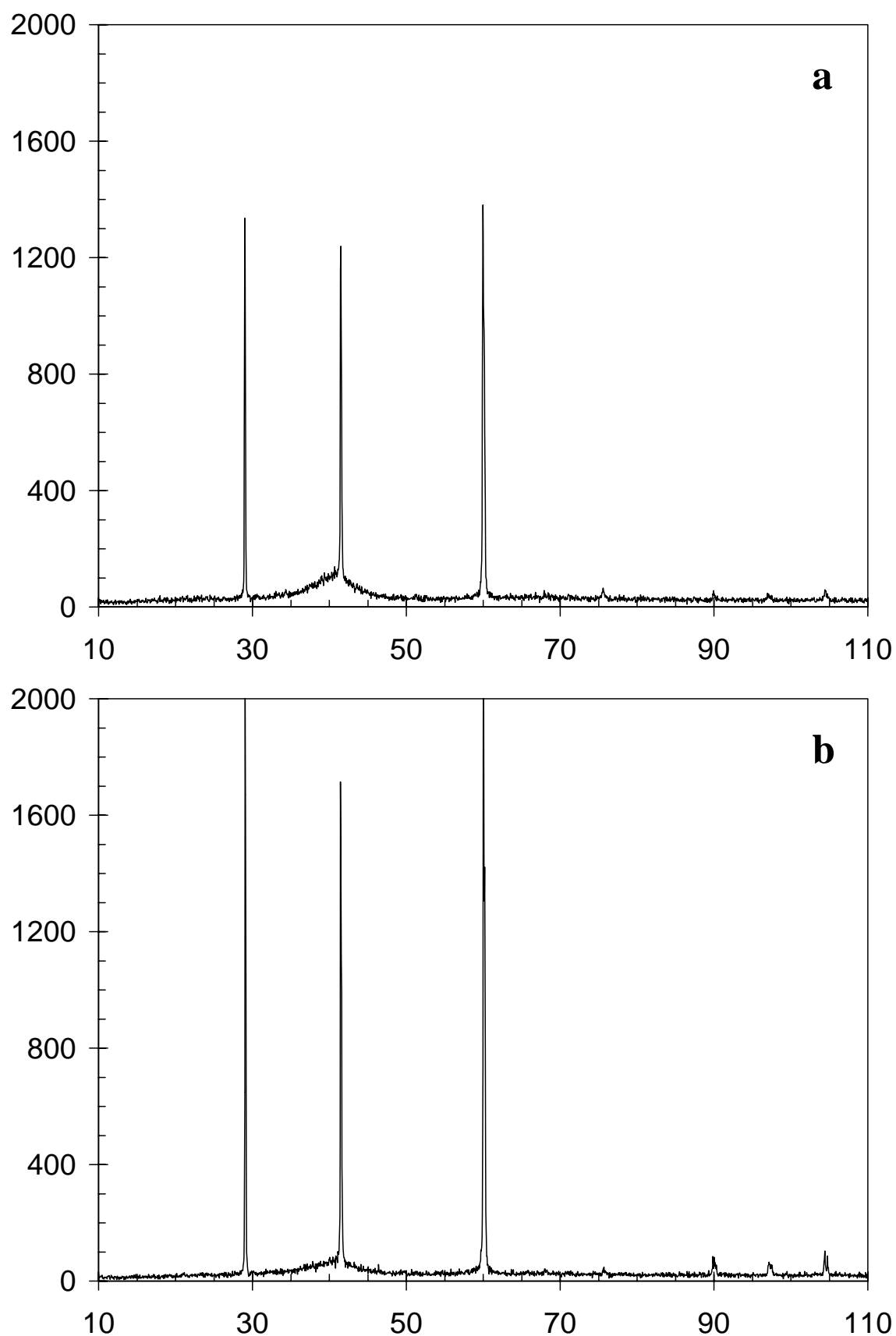
**Figura 8.** Difractogramas correspondientes a la cinta de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  sin tratamiento térmico inicial para la superficie de la rueda (a) y para la superficie libre (b).



**Figura 9.** Registros de difracción de rayos X de la cinta *as-spun* de  $\text{Ni}_{49.8}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Re}_{0.2}$  (rueda de Cu-Co-Be) para la superficie de la rueda (a) y para la superficie libre (b).



**Figura 10.** Difractogramas de la cinta de  $\text{Ni}_{49.5}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Re}_{0.5}$  (rueda de Cu-Co-Be) sin tratamiento térmico inicial para la cara de la rueda (a) y la superficie libre (b).



**Figura 11.** Difracción de rayos X de la cinta de  $\text{Ni}_{48}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Re}_2$  (rueda de Cu-Co-Be) sin tratamiento térmico para la superficie de la rueda (a) y para la superficie libre (b).

Sin embargo, debido a la penetrabilidad de los rayos X en la materia, los resultados que nos muestran los difractogramas no son estrictamente una imagen del todo correcta de la superficie, sino que existe un cierto grado de contribución de capas más interiores y, por tanto, una especie de promedio. Para saber hasta qué punto cabe esperar contribuciones no superficiales realmente importantes en nuestros difractogramas se puede hallar la distancia hasta la que llegan los rayos X en nuestra muestra. Esto se calcula mediante los coeficientes de absorción másicos ( $\mu/\rho$ ), donde  $\mu$  es el coeficiente de absorción y  $\rho$  la densidad del material, valores que a menudo se encuentran tabulados en los libros de difracción de rayos X [Klu62, Cul78] para las longitudes de onda más comunes. La expresión (1) relaciona dichos coeficientes con la distancia de penetración:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-2\mu t / \sin \theta} \quad (1)$$

donde  $I/I_0$  es la fracción de intensidad transmitida,  $t$  la distancia a la superficie y  $\theta$  el ángulo de incidencia de los rayos X.

**Tabla 2.** Distancia en micras, calculadas mediante la ecuación (1), a las que la cantidad de rayos X transmitida en la muestra es  $I/I_0$  respecto la superficie. También se dan los valores del coeficiente de absorción másico y la densidad de los elementos presentes en las cintas de Ni-Ti-Hf-(Re).

	Ti			Ni			Hf			Re		
$\mu/\rho$ (g/cm <sup>2</sup> )	208			45.7			159			179		
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	4.51			8.91			13.28			21.02		
$I/I_0$ (%)	50	80	90	50	80	90	50	80	90	50	80	90
$t$ (μm) 90 °	3.69	8.58	12.3	8.51	20.0	28.3	1.64	3.81	5.45	0.92	2.14	3.06
$t$ (μm) 60 °	3.20	7.43	10.6	7.37	17.1	24.5	1.42	3.30	4.72	0.80	1.85	2.65
$t$ (μm) 30 °	1.85	4.29	6.14	4.23	9.88	14.1	0.82	1.91	2.73	0.46	1.07	1.53

La tabla 2 representa esta distancia de penetrabilidad para cada uno de los elementos constituyentes de la aleación estudiada, pero no para la composición determinada. Es lógico pensar que los valores determinantes serán la de los átomos más opacos a la radiación, pero también la concentración juega un papel importante. En una primera aproximación podemos hallar un coeficiente de absorción másico para las aleaciones estudiadas mediante la fórmula:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i c_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2)$$

donde los  $c_i$  representan la concentración en masa de cada uno de los elementos constituyentes de la aleación y las  $(\mu/\rho)_i$  son los coeficientes de absorción másicos correspondientes. También se ha supuesto una densidad promediada de la misma manera:

$$\rho_i = \sum_i c_i \rho_i \quad (3)$$

Mediante (1), (2) y (3) se ha realizado la tabla 3, similar a la tabla anterior, pero válida para las composiciones específicas que se han utilizado en los experimentos de este capítulo:

**Tabla 3.** Profundidad en la muestra (en  $\mu\text{m}$ ) a la que la fracción de rayos X transmitidos es  $I/I_0$  en función del ángulo de incidencia del haz. También se dan los valores del coeficiente de absorción másico y la densidad “promedios” de las aleaciones.

	Ni <sub>50</sub> Ti <sub>32</sub> Hf <sub>18</sub>			Ni <sub>49.8</sub> Ti <sub>32</sub> Hf <sub>18</sub> Re <sub>0.2</sub>			Ni <sub>49.5</sub> Ti <sub>32</sub> Hf <sub>18</sub> Re <sub>0.5</sub>			Ni <sub>48</sub> Ti <sub>32</sub> Hf <sub>18</sub> Re <sub>2</sub>		
$\mu/\rho$ (g/cm <sup>2</sup> )	125			126			126			129		
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	9.9			9.9			10.0			10.4		
$I/I_0$ (%)	50	80	90	50	80	90	50	80	90	50	80	90
$t$ ( $\mu\text{m}$ ) 90 °	2.80	6.50	9.31	2.78	6.45	9.23	2.74	6.37	9.11	2.58	5.99	8.57
$t$ ( $\mu\text{m}$ ) 60 °	2.43	5.63	8.06	2.41	5.58	7.99	2.37	5.51	7.89	2.23	5.19	7.42
$t$ ( $\mu\text{m}$ ) 30 °	1.40	3.25	4.65	1.39	3.22	4.61	1.37	3.18	4.55	1.29	3.00	4.29

Como era de esperar todos los valores son bastante parecidos a los obtenidos para la cinta sin renio, ya que la concentración de este elemento es muy pequeña en comparación con los otros. Teniendo en cuenta que los picos más intensos de los difractogramas obtenidos (figuras 8-11) corresponden a valores  $2\theta < 70^\circ$  (y por tanto a un ángulo de incidencia de  $\theta < 35^\circ$ ), no podemos esperar contribuciones realmente importantes más allá de 5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente.

Este valor de la distancia a partir de la cual no se obtiene grandes contribuciones en el difractograma, parece mostrar que las diferencias reales entre la superficie de ambas caras no debe de ser más grande de lo que aparece en los difractogramas (si los



valores de la profundidad fuesen mayores los difractogramas serían un valor muy promediado y podríamos pensar en una superficie totalmente amorfa y otra totalmente cristalina), como han observado otros autores en cintas de  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  fabricadas por *melt-spinning* [Rös01]. Asimismo, en este trabajo, se puede observar una interfase entre la zona cristalizada en el proceso de fabricación de la cinta mediante tratamiento térmico y la previamente cristalina. Con los resultados obtenidos en los difractogramas y los cálculos realizados para la penetrabilidad de los rayos X no parece factible que en los casos expuestos aquí se tenga una diferencia de estructura tan marcada, sino más bien una variación progresiva de zonas con más cantidad de material amorfo a medida que nos acercamos a la superficie de la rueda.

Ópticamente se puede distinguir la superficie de la rueda respecto a la superficie libre ya que esta última suele ser notablemente más brillante, lo que indica una mayor cristalinidad, mientras que la cara opuesta parece ser más mate debido a la mayor cantidad de material amorfo.

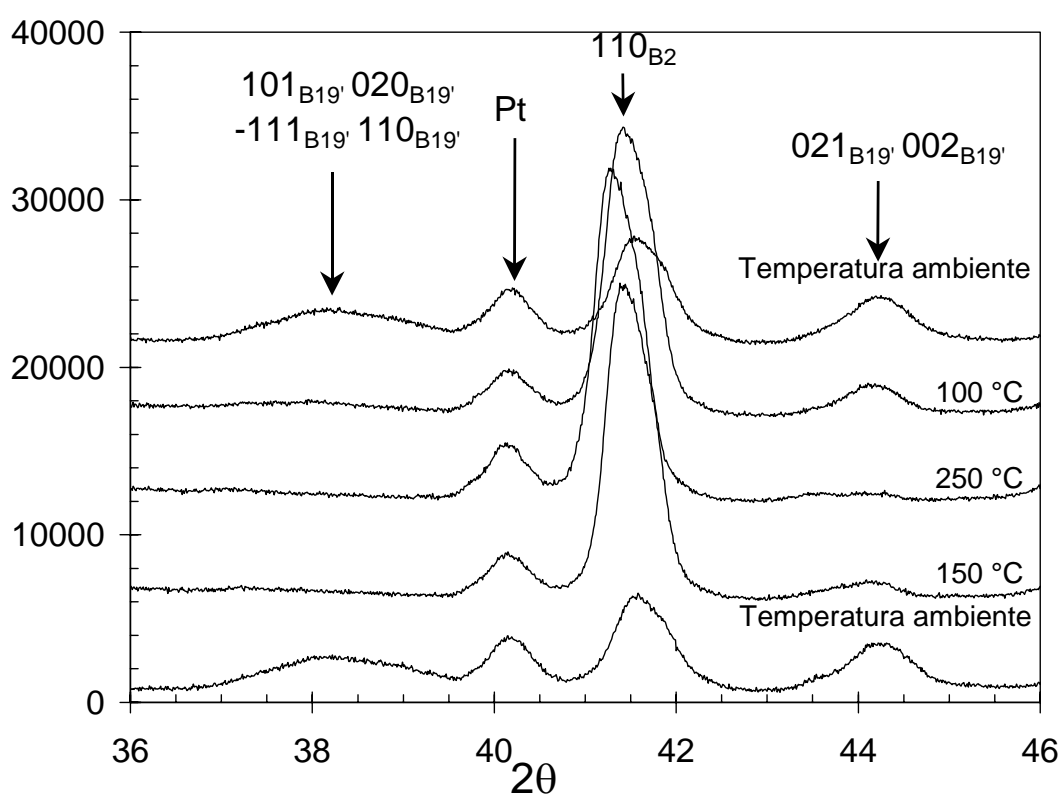
Cintas de otras composiciones fabricadas mediante una rueda de acero fueron sometidas a observaciones en el microscopio electrónico de barrido (SEM) en las cuales se pudieron observar partículas sólidas pequeñas de hierro (detectadas mediante EDS) en sólo una de las caras de la cinta, lo que supone otro posible factores que pueden introducir diferencias entre ambas caras. Estas partículas eran pequeñas ( $< 5 \mu\text{m}$ ) y no se encontraban en una gran concentración, lo que hace pensar que no debe de tener mayores consecuencias para la transformación que unas pocas impurezas superficiales. Sin embargo la diferencia microestructural que se ha visto mediante difracción de rayos X sí que podría tener una importancia más significativa en la transformación, por ejemplo en las temperaturas de transformación.

Del análisis de los difractogramas es posible obtener aún más información. Con el análisis de los picos cristalinos se han calculado los parámetros de red de las aleaciones Ni-Ti-Hf-(Re) sin tratamiento térmico alguno. Las aleaciones sin contenido en Re presentan picos de martensita B19' con unos parámetros de red  $a = 3.04 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.83 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.06 \text{ \AA}$  y  $\gamma = 102.8^\circ$  y alguna contribución de la austenita B2. Para el caso de la aleación con 0.2 % at. de Re la presencia de ambas fases es importante en la cara

libre, aunque en la cara de la rueda hay básicamente austenita. En este caso los picos de B2 nos dan  $a = 3.075 \text{ \AA}$ , mientras que los de martensita se ajustan bien con los parámetros encontrados para la aleación anterior. Por encima del 0.2 % at. sólo son distinguibles los picos de B2 en ambas caras de la aleación. El parámetro de red de la austenita para el caso de las aleaciones con un 2 % at. de Re se aproxima más a un valor ligeramente mayor ( $a = 3.080 \text{ \AA}$ ). El hecho de que en las cintas con contenido en renio aparezca la fase martensítica a temperatura ambiente y en las aleaciones con más Re se ha identificado únicamente austenita es una consecuencia de la disminución importante de las temperaturas de la transformación con la adición de dicho elemento, comentada en la sección anterior. Asimismo, la presencia de mayor cantidad de austenita en la parte de la rueda se puede explicar simplemente por la velocidad de enfriamiento más rápida que sufre esta parte de la cinta.

En el apartado de calorimetría se estudió con más detalle la cinta de Ni-Ti-Hf, viéndose que el comportamiento calorimétrico de la aleación mostraba dos picos notablemente separados. Una de las posibilidades que entonces se planteó fue la presencia de dos fases martensíticas. Para confirmar o descartar esta posibilidad se han realizado difractogramas a diferentes temperaturas de una cinta cristalizada a 560 °C durante un minuto en un baño de sales (figura 12). La secuencia de las temperaturas escogidas para las mediciones fue: temperatura ambiente (que está por debajo de la  $A_s$  detectable mediante calorimetría), 150 °C (justo después del pico a temperatura baja en la retransformación), 250 °C (la muestra es austenita), 100 °C (antes de comenzar el pico de baja temperatura) y temperatura ambiente de nuevo (situación original). Como se puede ver en la figura 12, a temperatura ambiente tenemos dos picos de martensita que pueden corresponder a varias reflexiones de la fase B19'. Asimismo también podemos observar un pico que sólo se puede explicar como trazas de austenita, lo que nos indica la presencia de la fase de alta temperatura incluso a valores bien por debajo de  $A_s$ . A 150 °C el pico de austenita ha crecido de manera importante a costa de los de martensita, tendencia que se mantiene hasta que desaparecen éstos cuando la temperatura es 250 °C. Al enfriar, el proceso es reversible, obteniendo un crecimiento de la fase martensítica a costa de la austenita, como muestran los difractogramas obtenidos a 100 °C y a temperatura ambiente. Es interesante notar que el primer pico de la martensita en desaparecer al aumentar la temperatura es el que está en situado en

torno a los 38 °, mientras que el que está en torno a los 44 ° se extingue a temperaturas más altas. En el enfriamiento el comportamiento es similar, ya que el primer pico en aparecer es el situado en torno a los 44 °, mientras que el situado en torno a los 38 ° no aparece hasta el registro a temperatura ambiente, lo que nos indica que las temperaturas de transformación son diferentes para la parte del material que nos da cada uno de los picos de martensita. Esto puede ser indicativo de que tenemos dos zonas del material con texturas diferenciadas, muy probablemente asociados a cada uno de los dos picos calorimétricos claramente separados, lo que podría indicar una diferencia en los procesos de la transformación en los granos cristalizados durante el proceso de fabricación y en los granos producidos en la cristalización *a posteriori*. Un difractograma realizado a temperatura ambiente con el difractograma que no tiene cámara de temperatura, con mayor resolución, puede ser indexado totalmente mediante martensita B19' (a excepción del pico situado en torno a los 41 ° que corresponde a las reflexiones de los planos [110] de B2), lo que resulta suficiente para poder afirmar la presencia de una única fase de martensita B19'.

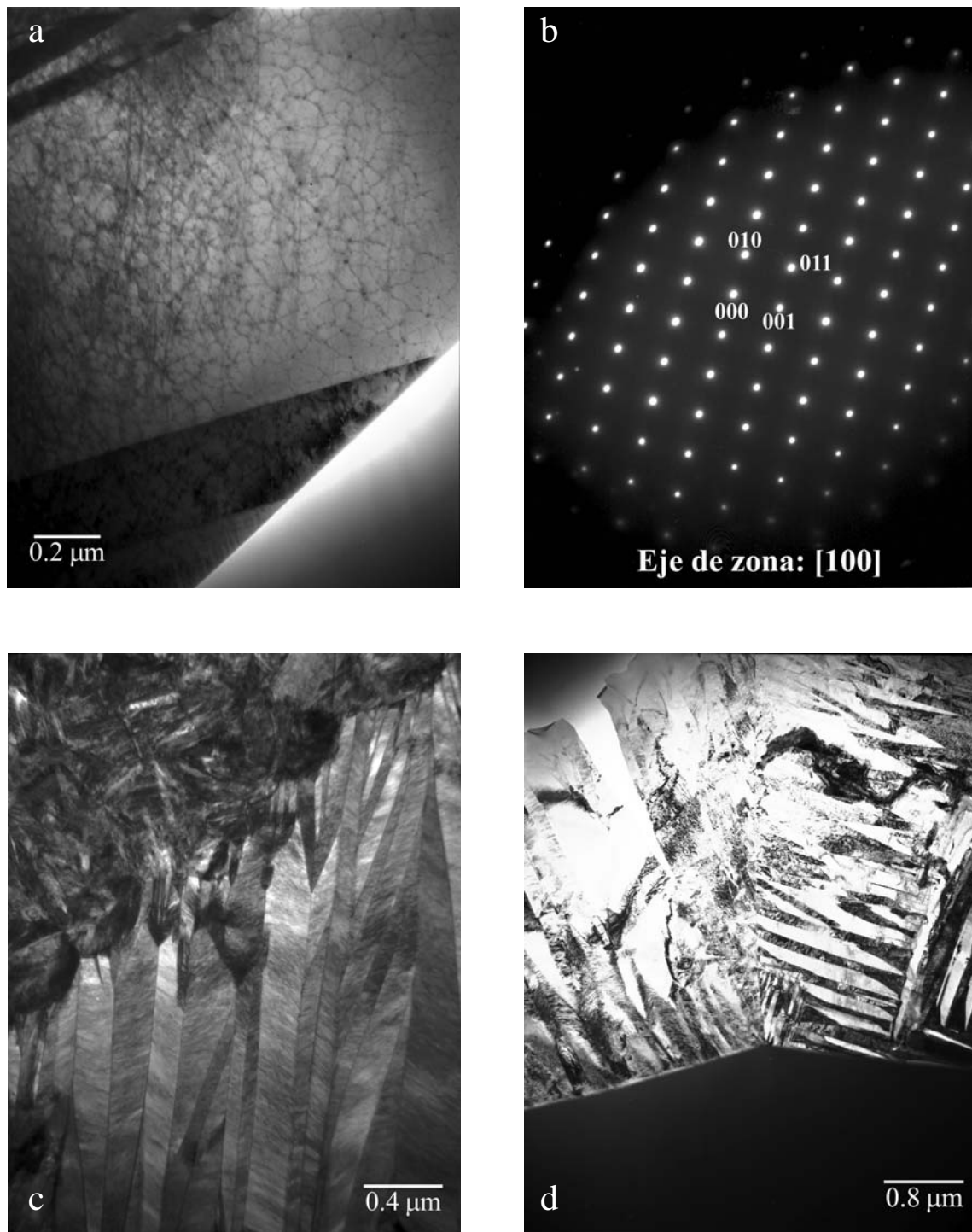


**Figura 12.** Difracción de rayos X en función de la temperatura para la aleación de Ni-Ti-Hf mostrado en un rango angular estrecho, donde es posible distinguir picos de austenita y martensita.

### 3.1.3 Microscopía de transmisión

A fin de obtener una idea más completa de la microestructura y completar los experimentos de calorimetría y difracción de rayos X vistos en las secciones anteriores, se han observado en el microscopio electrónico muestras de la cinta sin contenido en Re.

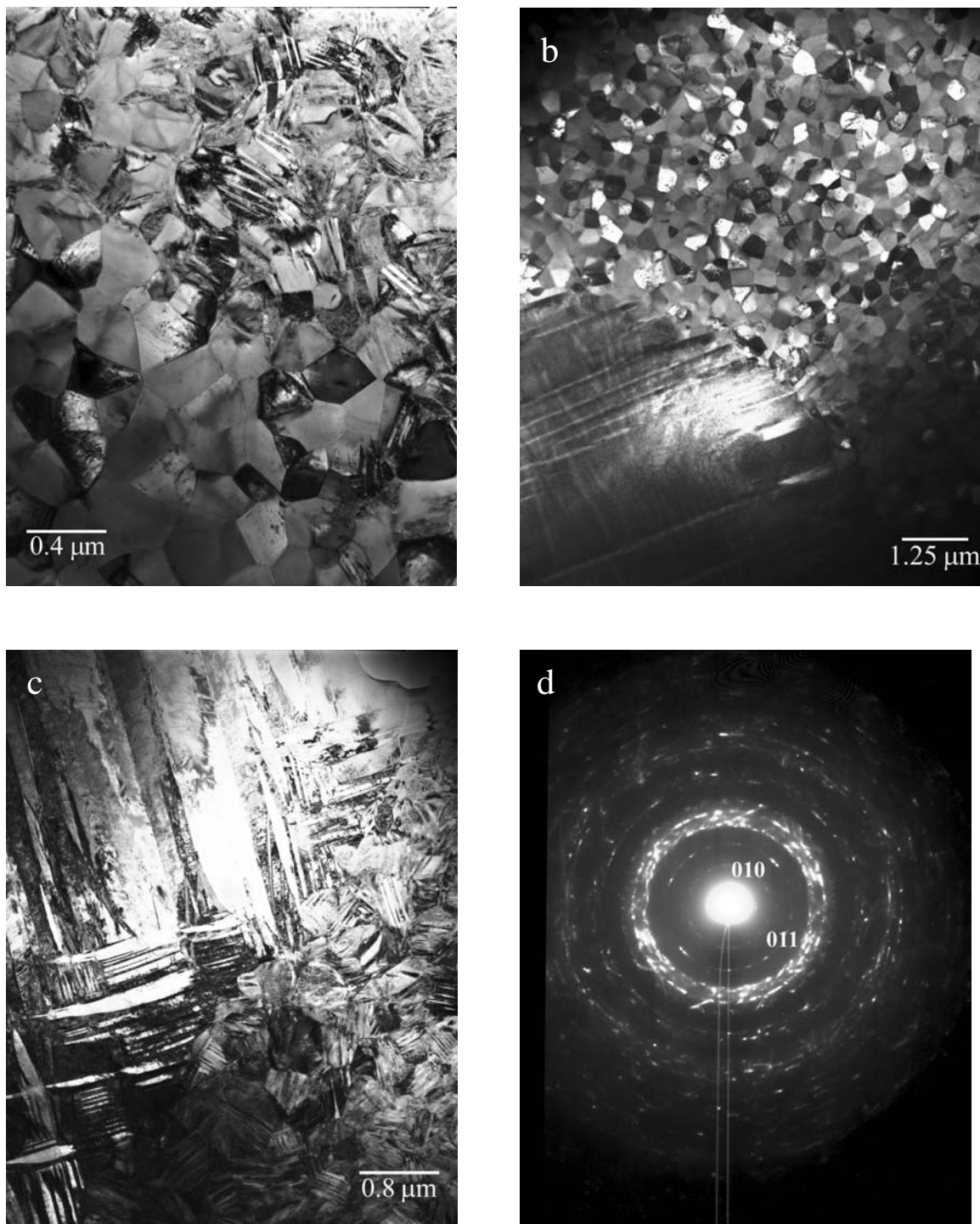
En la figura 13 se pueden observar unas micrografías de la aleación Ni-Ti-Hf sin tratamiento térmico alguno. Lo más representativo que se puede ver en todas ellas son las diferencias en microestructura que muestran, a pesar de ser el mismo material. Así en la figura 13.a se ve un ejemplo de las extensas zonas cristalinas, las cuales son más grandes que lo que es posible observar mediante el microscopio, pero que parecen ser esféricas, a raíz de las interfases que presentan con las zonas amorfas. Estas zonas cristalinas están formadas por granos grandes (del orden de 10  $\mu\text{m}$ ), cuyas placas de martensita pueden llegar a tener variantes muy extendidas espacialmente. En estas placas es posible distinguir la presencia de pequeños precipitados, así como de dislocaciones, como se puede apreciar en la misma figura 13.a. Sin embargo estos defectos no parecen entorpecer el crecimiento de los cristales de martensita, ya que se encuentran perfectamente integradas en las variantes. Las difracciones que se han realizado de estas placas se pueden indexar como martensita B19' con los parámetros de red calculados mediante difracción de rayos X, como en el ejemplo de la figura 13.b. En la figura 13.c es posible observar la interfase de una zona con granos grandes y otra con granos pequeños, lo que afecta especialmente al tamaño de las placas de martensita. En la última de las micrografías (figura 13.d) se puede observar la coexistencia de material amorfo y cristalino, aunque también es posible encontrar grandes extensiones donde el material es totalmente amorfo. Cuando estas zonas son vecinas con las zonas cristalinas (como el caso de la figura 13.d), las fronteras de los granos son redondeadas, lo que hace pensar en una nucleación y crecimiento isotrópico de las áreas cristalinas en el proceso de solidificación.



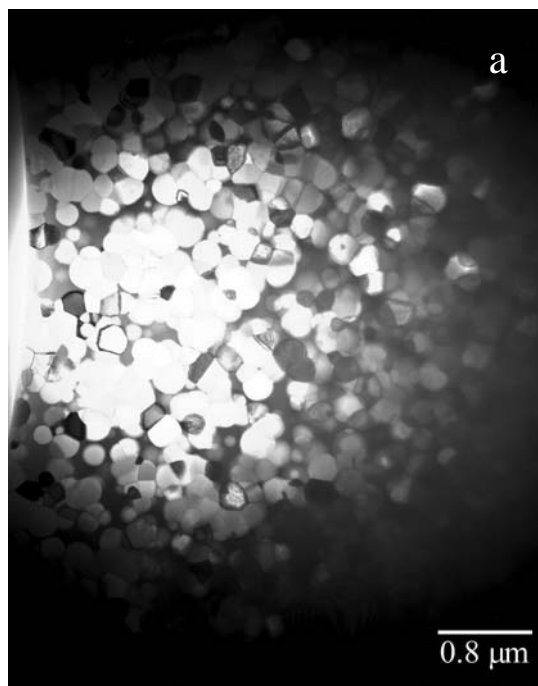
**Figura 13.** Micrografías de la cinta de Ni-Ti-Hf sin tratamiento térmico previo. En (a) es posible ver placas de martensita en granos grandes, en (b) un diagrama de difracción de una placa de martensita de la zona de granos grandes, en (c) la interfase entre una zona de granos grandes y pequeños y en (d) la interfase entre una zona amorfa y cristalina.

En la figura 14 hay una selección de micrografías tomadas de la muestra envejecida 1 hora a 300 °C. En la primera de ellas (figura 14.a) es posible ver una zona donde los granos son bastante pequeños ( $< 0.5 \mu\text{m}$ ), algunos de ellos mostrando las estructuras autoacomodantes de la martensita en su interior. En la figura 14.b es posible ver una zona similar a la anterior que es colindante con otra de granos grandes y en la figura 14.c es posible ver una imagen similar, aunque en este caso los granos pequeños presentan los contrastes multivariantes característicos de la martensita. La difracción (figura 14.d) corresponde a una zona como esta última.

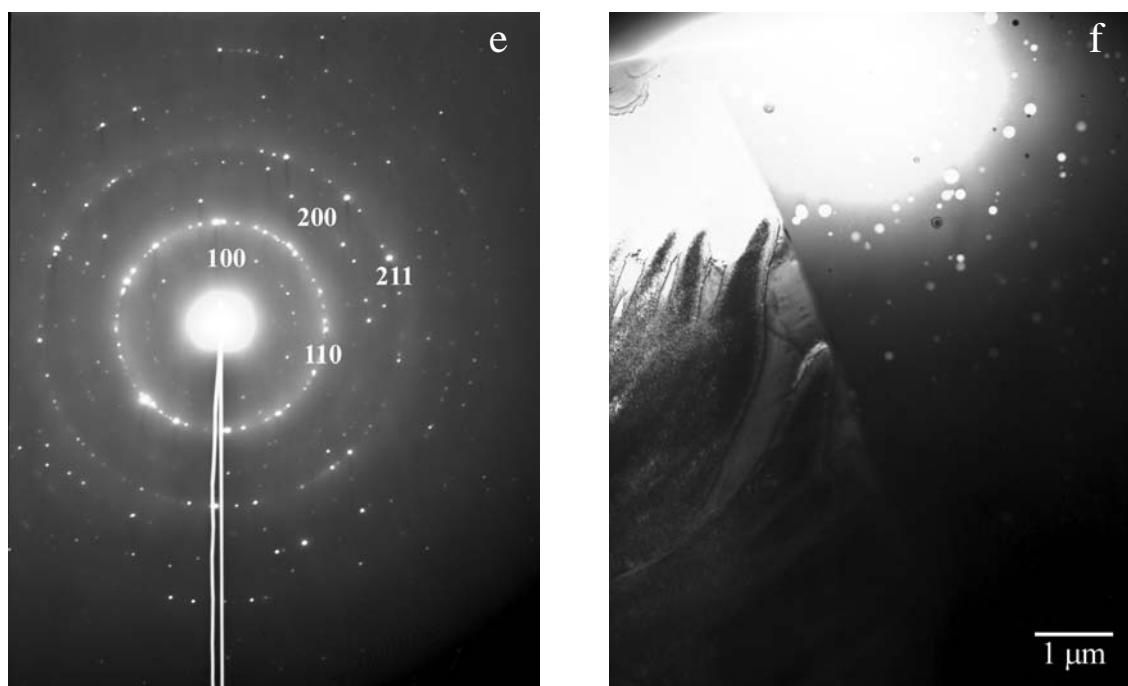
Por otra parte, en la figura 15 es posible ver una serie de micrografías tomadas en la cinta envejecida durante 1 hora a 300 °C, que nos presenta más ejemplos de las posibles microestructuras presentes en la muestra. En ellas se pueden observar cómo en el seno de un sustrato amorfo han nucleado pequeños granos esféricos y cristalinos, de tamaño menor que  $0.3 \mu\text{m}$ . La densidad y tamaño de los mismos cambia enormemente según la zona de observación (como es posible observar en la secuencia de figuras 15.a – 15.d), habiendo una pérdida de la esfericidad en las zonas donde la densidad de éstos es suficientemente grande como para que lleguen a contactar los unos a los otros, momento en el que los granos empiezan a formar límites poligonales. Precisamente se ha seleccionado una serie correspondiente a una zona electrón-transparente extensa donde es posible ver cómo varía gradualmente la presencia y configuración de estos pequeños cristales en una misma zona de masa amorfa, es decir, en pocos micrómetros de distancia. La estructura de estos pequeños granos se ha identificado como B2 mediante difracciones de las zonas con cristalitos pequeños (figura 15.e) y no parecen transformar incluso enfriando hasta temperaturas cercanas al nitrógeno líquido, como se ha comprobado mediante experimentos *in situ* en el microscopio. En la última imagen de la serie (figura 15.f) es posible observar la interfase de esta zona amorfa conteniendo minúsculos cristales de austenita con otra gran área cristalina. La esfericidad de los cristalitos nucleados también se ha visto en [Xie97], donde constatan la presencia de interfases suaves de granos esféricos de B19 en una cinta de  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ , lo que se atribuye a que la formación de los mismos se ha producido antes de la solidificación rápida. Aunque se menciona que los granos esféricos tienen diámetros comprendidos entre 4 y  $22 \mu\text{m}$ , en las micrografías del trabajo pueden verse algunos hasta de  $0.5 \mu\text{m}$  que también identifican como B19.



**Figura 14.** Imágenes en campo claro de la cinta de Ni-Ti-Hf después de 1 hora a 300 °C. En (a) es posible ver con mayor detalle los granos pequeños encontrados en la cinta, mientras que (b) y (c) muestran dos tipo de interfase entre las zonas de cristales de gran y pequeño tamaño. La difracción (d) corresponde a una zona de cristales pequeños con contraste de placas de martensita.





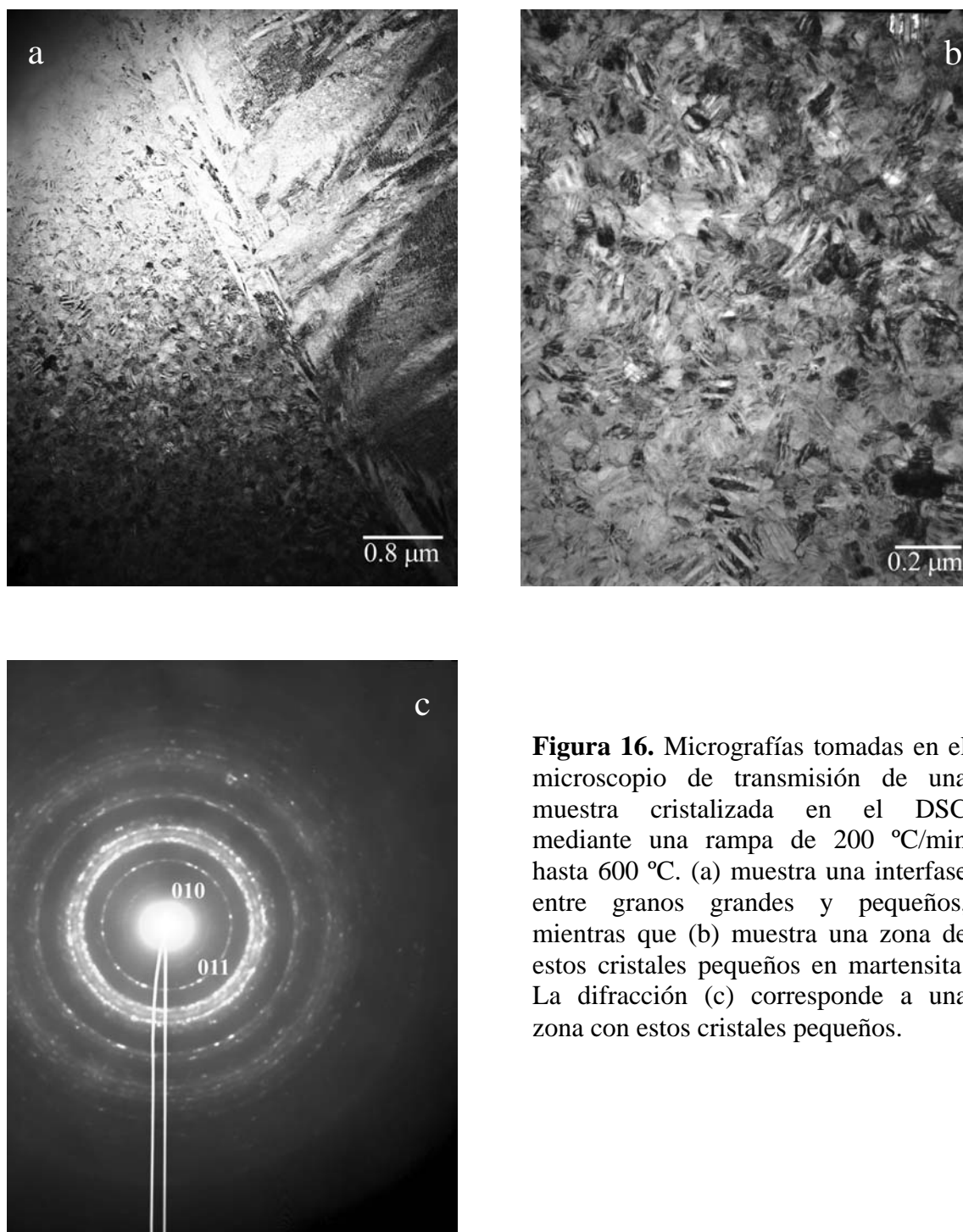


**Figura 15.** Fotografías tomadas en el TEM de la cinta de Ni-Ti-Hf tras 1 hora a 300 °C. En (a)-(d) se muestra la nucleación de pequeños cristales de austenita en la matriz amorfa en densidades y tamaños muy diferentes, a pesar de ser zonas contiguas de la muestra. La difracción (e) de zonas como (a) nos permiten identificar estos cristales como austenita. En (f) es posible ver la interfase de una de estas zonas con otra de cristales grandes.

Antes de seguir, es necesario hacer notar que a pesar de que las figuras 14 y 15 sean fotos tomadas en la muestra envejecida durante 1 hora a 300 °C, resultados equivalentes se han observado también en otras zonas de muestras *as received*, con lo que tanto la variedad de microestructuras presentes en las fotos de la figura 13 como los de las figuras 14 y 15 son representativas de la microestructura en ambos estados. Esta selección de imágenes muestra la diversidad de microestructuras que podemos hallar en estas cintas, lo que verifica la enorme inhomogeneidad existente. Esta variedad depende fuertemente de la “altura” a la que se ha formado la lámina delgada, un factor que es imposible controlar en la preparación de muestras para el microscopio de transmisión.

La última microestructura de interés a estudiar es la resultante después de un proceso de cristalización completo (figura 16), para lo que se ha escogido una muestra cristalizada de manera rápida en el DSC, es decir, se ha calentado hasta 600 °C y enfriado posteriormente a un ritmo nominal de 200 °C/min. En las observaciones

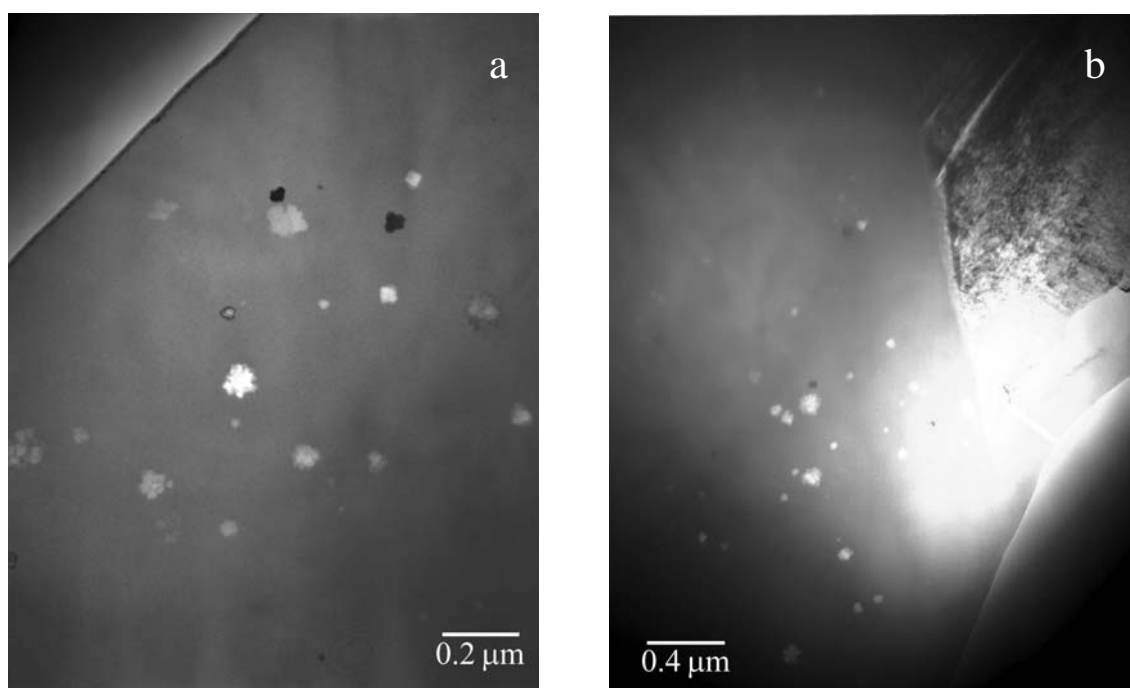
realizadas en estas muestras se han encontrado básicamente dos microestructuras cristalinas: una grandes áreas cristalinas y otra con granos pequeños (aunque su tamaño puede variar sensiblemente), mostrando los contrastes típicos de las agujas de martensita. En la figura 16.a pueden verse claramente ambas zonas, las cuales corresponderían a cristales existentes antes del proceso de cristalización (los cristales extensos) y los que se formaron a causa del tratamiento térmico, y que presumiblemente



**Figura 16.** Micrografías tomadas en el microscopio de transmisión de una muestra cristalizada en el DSC mediante una rampa de 200 °C/min hasta 600 °C. (a) muestra una interfase entre granos grandes y pequeños, mientras que (b) muestra una zona de estos cristales pequeños en martensita. La difracción (c) corresponde a una zona con estos cristales pequeños.

corresponderían a una zona amorfa o, quizás, una zona amorfa con pequeños cristalitas nucleados antes del tratamiento de cristalización. También en la figura 16.a es posible observar una delgada capa que separa ambas zonas, la cual parece estar formada por cristales grandes de martensita con las variantes ordenadas en la dirección de la interfase. En la segunda de las fotos (figura 16.b) se puede ver una imagen de mayor magnificación mostrando los “nuevos” cristales, muchos de ellos con estructuras autoacomodadas típicas de la martensita, cuya difracción (figura 16.c) es muy similar a la de la figura 14.d, aunque con los anillos mejor formados por producirse la difracción en una zona con cristales más pequeños que los de 14.d.

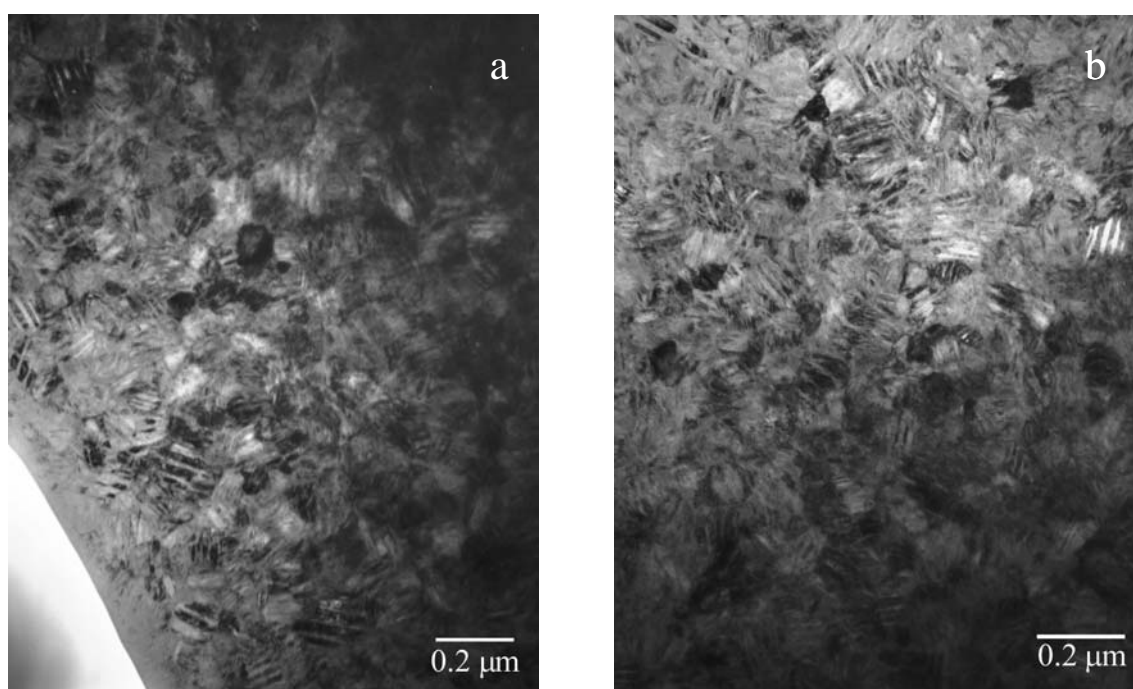
Es interesante observar las primeras fases de la cristalización cuando ésta se produce a una temperatura por debajo de la temperatura del pico que da el DSC y la figura 17 es un ejemplo de las diferencias más notables que se han observado en una aleación envejecida durante 1 minuto a 500 °C. En este caso la muestra manifiesta una pequeña diferencia respecto las microestructuras explicadas hasta ahora consistente en que los pequeños cristales que se veían en la matriz amorfa han perdido su simetría



**Figura 17.** Imágenes tomadas en el microscopio en el modo de campo claro de una muestra de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  tras 1 minuto a 500 °C. La figura (a) muestra una zona amorfa con partículas cristalinas en su seno, mientras que (b) muestra lo mismo en una zona cercana a una interfase de la zona amorfa con una región cristalina cuyo tamaño de grano es grande.

esférica, mostrando tras el tratamiento térmico una superficie no suave e irregular. Este hecho parece mostrar que el tratamiento a 500 °C tiende a hacer crecer los cristales, de manera no isotrópica, obteniendo esta fisonomía peculiar de los cristales. Sin embargo, aunque no aparezcan en estas fotos, o no sean distinguibles, debe de producirse nucleación de nuevos cristalitos, porque en caso contrario no podría explicarse la microestructura obtenida tras 10 minutos a 500 °C, que aparece en la figura 18, donde los granos “nuevos” tienen tamaños del orden de 100 nm. En este estado, la muestra está totalmente cristalizada o, al menos, no se han podido observar zonas amorfas, y es posible distinguir claramente las microestructuras de granos pequeños (figuras 18.a y 18.b) y de cristales grandes (figura 18.c). Observando el resultado final parece que en el proceso de cristalización de esta aleación el crecimiento de los cristales a tamaños relativamente grandes es energéticamente más costoso que la nucleación de nuevos cristalitos y posterior crecimiento hasta tamaños submicrométricos.

La última serie de fotografías (figura 19) muestran la aleación de Ni-Ti-Hf después de 100 minutos a 500 °C. Las microestructuras observadas hasta el momento siguen siendo las mismas, y las únicas variaciones notables que se han observado es que los precipitados en las placas de martensita de los granos grandes han aumentado en número y son de mayor tamaño que en el estado previo al tratamiento térmico (figuras

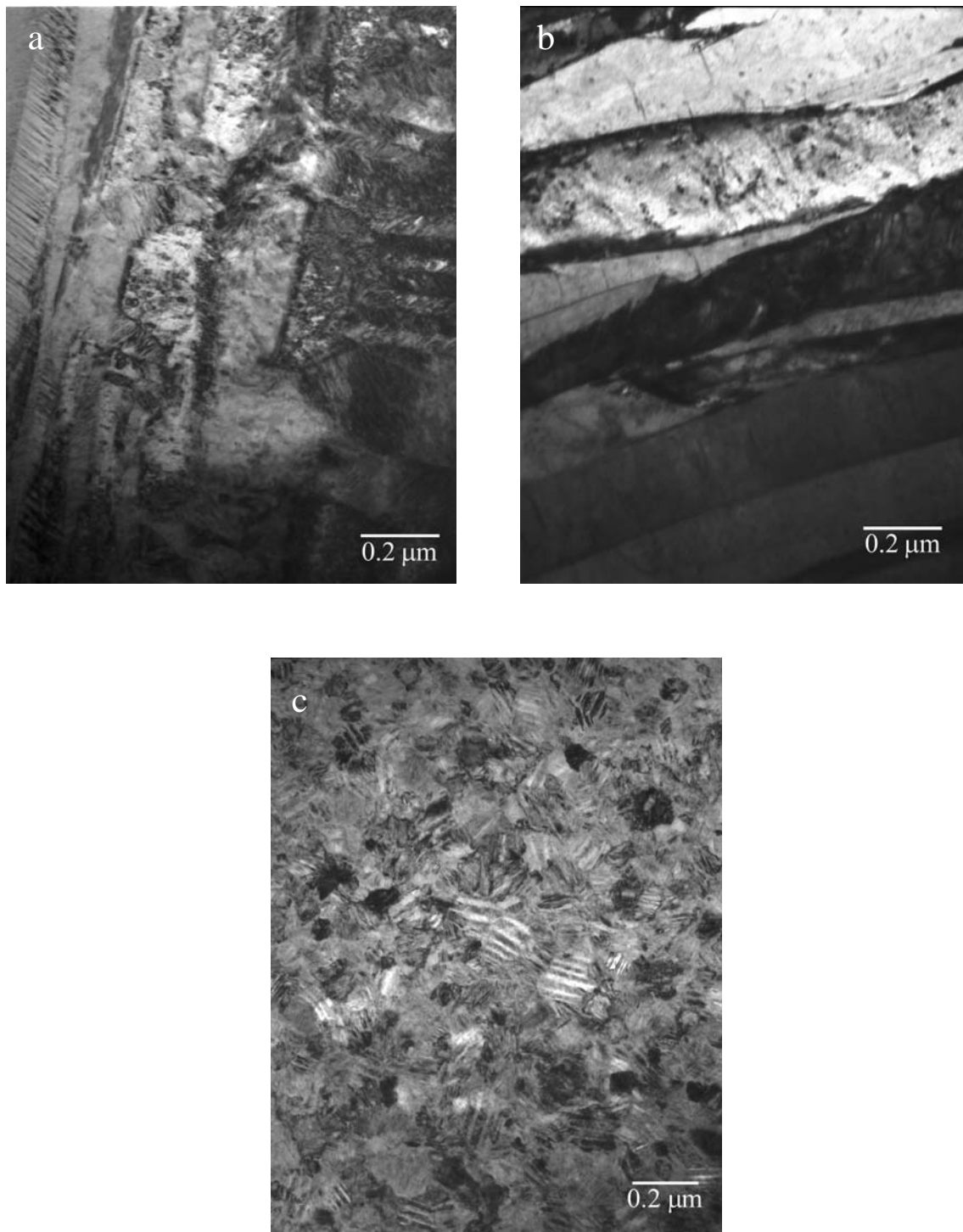




**Figura 18.** Fotografías de microscopía de transmisión de una muestra de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  después de un tratamiento de 10 minutos a 500 °C. Tanto (a) como (b) muestran una imagen de los cristales de pequeño tamaño que se pueden encontrar en la muestra, mientras que (c) es la imagen de una zona característica con granos grandes.

19.a y 19.b), mientras que en los cristales pequeños (figura 19.c) no se han podido observar cambios significativos.

Para finalizar, resulta de interés comentar que se llevaron a cabo algunos experimentos de enfriamiento *in situ* en la muestras cristalizadas en el DSC, con la finalidad de comprobar el comportamiento de estos cristales pequeños. Como siempre que se hacen experimentos *in situ* en el microscopio, cabe tener en cuenta que el comportamiento de los materiales en capa delgada, y en particular el de la transformación martensítica, pueden diferir de los obtenidos en muestras masivas convencionales. También se ha de tener presente que el control de la temperatura con los portamuestras de calentamiento y enfriamiento del Hitachi H600 no es muy preciso. De todas formas, los resultados fueron claros: la transformación de los grandes cristales se producía a una temperatura considerablemente más alta y de forma independiente a la de los cristales pequeños. Esto explicaría la distancia tan grande que existe entre los picos registrados en el calorímetro, pudiéndose asociar el pico de alta temperatura a la transformación de los granos grandes y el pico de baja temperatura a la transformación correspondiente a los pequeños cristales.



**Figura 19.** Imágenes tomadas con el TEM donde se pueden observar zonas con cristales grandes (a y b) y zonas con cristales pequeños (c) de una muestra sometida a un tratamiento térmico de 100 minutos a 500 °C

## 4 Conclusiones

Aunque la introducción de renio en las aleaciones de Ni-Ti-Hf, aleaciones consideradas dentro del grupo de materiales con temperaturas de transformación altas, tuviera como objetivos aumentar las propiedades mecánicas de la misma y la obtención de la fase R, el descenso importante de sus temperaturas de transformación no las hace potencialmente útiles en el mismo sentido que la aleación sin renio. Debido, en parte, a ese descenso en las temperaturas de transformación, se ha realizado un mayor esfuerzo en estudiar la cinta sin renio.

Especial énfasis es el que ha recibido a lo largo del capítulo el estudio del cambio microestructural de amorfo (estado principal de la cinta inicialmente) a cristalino y sus consecuencias macroscópicas. En el material sin ningún tipo de tratamiento térmico es posible encontrar zonas amorfas (con o sin pequeños cristales nucleados en su seno), áreas cristalinas esféricas de decenas de  $\mu\text{m}$  conteniendo placas de martensita grandes, regiones con pequeños granos de tamaño variable (algunos de ellos en martensita y otros en austenita),... lo que ofrece una visión de la rica variedad de microestructuras posibles, así como también es una muestra de la inhomogeneidad presente ya en el estado inicial, lo que puede ser de interés científico pero dista de ser deseable desde el punto de vista de la utilidad de los materiales con memoria de forma. Cuando la cristalización tiene lugar en alguna de las formas empleadas en este trabajo, la zona amorfa desaparece para dejar una microestructura de granos submicrométricos, la mayoría de ellos en martensita, que acompañan a la microestructura de granos grandes producida antes de la cristalización.

Esta diferencia en la microestructura de la cinta cristalizada tiene su influencia en la transformación martensítica, especialmente en las temperaturas de transformación, llegando a obtenerse dos picos claramente diferenciados en el calorímetro. Los cristales de tamaño más grande transforman a temperaturas relativamente altas, comparables a las de la cinta de Ni-Ti-Hf (totalmente cristalina) estudiada en el capítulo 3, mientras que los “nuevos” cristales tienen grandes dificultades en experimentar la transformación, lo que hace que ésta tenga lugar a temperaturas notablemente inferiores (en caso de que llegue a producirse). Además, la diferencia en la histéresis que tienen la

transformación en ambos tipos de cristales, induce a pensar que la transformación, a pesar de realizarse a la martensita B19', puede contener términos en el balance energético muy diferentes a los de sus vecinos con granos más grandes. Incluso se ha llegado a ver que los granos muy pequeños pueden inhibir la transformación, comprobando así hipótesis que algunos investigadores venían postulando hace algún tiempo. Sin embargo, no parece fácil poder controlar el proceso de cristalización, incluso por debajo de la temperatura marcada por el pico del calorímetro, ya que el resultado final de la cinta parece ser el mismo. En este trabajo no se ha encontrado una dependencia de los parámetros del proceso de cristalización, lo que viene a indicar que mientras se realice la cristalización completa, tanto por encima de la temperatura de cristalización como por debajo, los resultados calorimétricos no se verán fuertemente alterados. Como ya se comentaba en [Shi96] para una aleación  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  fabricada mediante *melt-spinning*, el tamaño de los granos de la cinta cristalizada es independiente de la temperatura a la cual se realiza la cristalización isoterma.

También se ha estudiado la fuerte inhomogeneidad que presentan las dos caras de las cintas fabricadas mediante *melt-spinning*, cuyo principal responsable es la diferente velocidad de enfriamiento en el proceso de solidificación rápida entre la cara de la rueda (con velocidades de enfriamiento más rápida) y la cara libre. Esta diferencia en la velocidad da lugar a diferencias en el tamaño de grano (solidificación más rápida es sinónimo de tamaño más pequeño) o en la cantidad amorfa (también más presente en la zona de solidificación más veloz). Asimismo también puede afectar a la fase presente en cada cara, así como a las temperaturas de transformación.

Sin embargo, como ya pasaba en el capítulo 3, la aleación de Ni-Ti-Hf es sumamente susceptible a los tratamientos térmicos en austenita, por lo que si se prolonga el proceso de cristalización tendremos que tener en cuenta el envejecimiento de la muestra, cuyo efecto inmediato es una reducción de las temperaturas de transformación y una aparición de precipitados, al menos en la microestructura de granos grandes. Esta confirmación parece mostrar que la composición química de la cinta es fuertemente inestable incluso a temperaturas relativamente bajas, ayudando a que los procesos difusivos tengan lugar a una alta velocidad.



## Referencias

- [Cul78] Cullity B.D. *Elements of X-Ray diffraction*. Addison-Wesley, segunda edición (1978)
- [Dal00] Dalle F., Pasko A., Vermaut P., Kolomytsev V., Ochin P. and Portier R. *Melt-spun ribbons of Ti-Hf-Ni-Re shape memory alloys: first investigations*. Scripta Materialia **43**, 331-335 (2000)
- [Dal01] Dalle F., Kolomytsev V., Ochin P. and Portier R. *Melt-spun ribbons of Ti-Hf-Ni-Re shape memory alloys: annealing above crystallization temperature*. Scripta Materialia **44**, 929-934 (2001)
- [INC99] INCO-COPERNICUS project IC15-CT96-0704. Final report (1999)
- [Klu62] Klug H.P. and Alexander L.E. *X-ray diffraction procedures*. Wiley-Interscience, tercera edición (1962)
- [Rös99] Rösner H., Shelyakov A.V., Glezer A.M., Feit K. and Schloßmacher P. *A study of an amorphous-crystalline structured Ti-25Ni-25Cu (at%) shape memory alloy*. Materials Science and Engineering **A273-275**, 733-737 (1999)
- [Rös01] Rösner H., Shelyakov A.V., Glezer A.M. and Schloßmacher P. *On the origin of the two-stage behavior of the martensitic transformation of Ti50Ni25Cu25 shape memory melt-spun ribbons*. Materials Science and Engineering **A307**, 188-189 (2001)
- [Shi96] Shi J.D., Ma J.L., Gao Y., Pu Z.J. and Wu K.H. *Fabrication of fine grain size shape memory alloys through crystallization of amorphous ribbon*. Materials Research Society Symposium Proceedings **400**, 221-226 (1996)
- [Xie97] Xie Z.L., Van Humbeeck J., Liu Y. and Delaey L. *TEM study of Ti50Ni25Cu25 melt spun ribbons*. Scripta Materialia **37**, 363-371 (1997)

## CONCLUSIONES FINALES

La caracterización de aleaciones fabricadas mediante el método de solidificación rápida de *melt-spinning* realizada a lo largo de esta memoria, ha demostrado que la estructura cristalina de las fases se puede describir con parámetros de red muy similares a los que presentan las aleaciones fabricadas convencionalmente con composiciones semejantes. En la microestructura de las mismas se distingue, en general, un gran número de defectos (precipitados y dislocaciones) en el estado inicial.

Asimismo, en algunas de las aleaciones sin ningún tipo de tratamiento térmico o mecánico, se han observado inhomogeneidades importantes en la estructura cristalina de la cinta. En particular, se ha comprobado que las dos superficies planas de las cintas de  $\text{Ni}_{50-x}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}\text{Re}_x$  muestran cantidades diferentes de fase cristalina, o incluso una estructura cristalina mayoritaria diferente en cada una de las caras. También se ha registrado la gran variedad de microestructuras presentes en la cinta sin contenido de renio perteneciente a esta serie.

El estudio del proceso de cristalización de esta última aleación muestra básicamente la presencia de granos grandes y granos muy pequeños, estos últimos provenientes de las zonas con más cantidad de material amorfo inicialmente. Se ha comprobado que las temperaturas de transformación que muestran los primeros son varias decenas de grados más elevadas que las de los granos pequeños.

Por otra parte se ha estudiado la estabilidad de las aleaciones fabricadas mediante *melt-spinning* al tratamiento térmico a 500 °C, obteniendo una alta resistencia al mismo por parte de la cinta equiatómica. El otro extremo lo presenta la cinta de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  totalmente cristalina inicialmente, la cual muestra una degradación considerable de la transformación martensítica. Las cintas con contenido de cobre experimentan un comportamiento intermedio.

La modificación de la transformación martensítica de las cintas cristalinas con el envejecimiento a 500 °C está marcada en las primeras etapas por la aniquilación de dislocaciones, mientras que el crecimiento y nucleación de nuevos precipitados determina la evolución de la transformación para tiempos de envejecimiento más prolongados. Los cambios observados en las cintas de  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  y  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  con el tratamiento térmico a 500 °C están vinculados básicamente a las variaciones sufridas en la densidad y/o tamaño de los precipitados presentes en las respectivas matrices. En el caso de la cinta equiatómica la mayoría de precipitados son, probablemente, del tipo  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , mientras que en la cinta de  $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$  se han identificado precipitados alargados tipo  $\text{TiCu}$  en las direcciones  $\{001\}_{\text{B}_2}$ .

Por otra parte, la alta inestabilidad de la composición  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  a los tratamientos térmicos se manifiesta también cuando éstos tienen lugar a temperaturas más moderadas (300 °C o inferiores). La disminución progresiva de las temperaturas de transformación, y el cambio de entalpía asociado a la misma, son evidentes incluso con el escaso período de tiempo de envejecimiento en austenita al ciclar térmicamente las muestras. Este comportamiento se ha podido observar tanto en las cintas con hafnio como en aleaciones de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  y  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Zr}_{18}$  fabricadas convencionalmente.

La gran inestabilidad y la mayor tendencia a experimentar procesos difusivos que presentan estas últimas composiciones respecto a las otras aleaciones estudiadas, no sólo se observan con los tratamientos térmicos en austenita, sino también con los realizados en martensita. Cuando estos materiales se envejecen en esta fase a temperaturas cercanas a  $A_s$ , experimentan el fenómeno de la estabilización térmica de la martensita, prácticamente inédito en las aleaciones de base Ni-Ti hasta este trabajo. Además se ha calculado la energía de activación del proceso para el caso de la cinta de  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Hf}_{18}$  y se ha realizado una estimación para la aleación de la misma composición fabricada convencionalmente. Asimismo se ha estudiado, de manera preliminar, la estabilización heterogénea de la martensita producida en el envejecimiento de estas aleaciones y, especialmente del  $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Zr}_{18}$ , en una mezcla austenita-martensita, asociándose dicho fenómeno principalmente al desarrollo y evolución de defectos en las interfases austenita-martensita.

Desde el punto de vista de la caracterización mecánica, se ha comprobado que el efecto memoria que experimentan las cintas fabricadas mediante *melt-spinning* es totalmente comparable al que presentan las aleaciones elaboradas convencionalmente de composición similar. Por otra parte el ciclado termomecánico resulta un método eficaz para inducir el efecto doble memoria de forma en las cintas, fenómeno que se ha observado en las aleaciones equiatómica y con un 5 % atómico de cobre.

Quizás una de las dificultades más importantes de las cintas es la escasa resistencia que ofrecen a la fractura, lo que empobrece las propiedades mecánicas de las mismas. Los esfuerzos de fractura relativamente bajos que presentan, efecto al que contribuye la existencia de zonas más delgadas que el espesor medio, en donde se concentran los esfuerzos, son un inconveniente serio para la obtención de la pseudoelasticidad y del efecto memoria, en general, para aplicaciones que requieran someter a la cinta a una tensión mayor de  $\sim 50$  MPa.